



283771

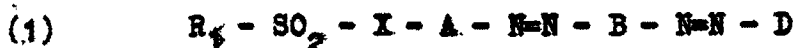
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES DISAZOICOS
CARENTES DE GRUPOS ACUOSOLUBILIZANTES", a favor de la fir-
ma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Sui-
za).

- . -
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes di-
sazoicos, libres de grupos ácidos acuosolubilizantes, en
particular de grupos de ácido sulfénico y de ácido carbo-
xílico, los cuales corresponden a la fórmula.

5.



en la que

R_1 y A significan radicales bencénicos, eventual-
mente substituídos,

10.

X significa un átomo de oxígeno, un grupo de



283771 28

alkileno inferior o un miembro puente de la fórmula



donde n representa un número entero por valor de 1 a 5,

10. B significa un radical bencénico o naftalínico en el que los grupos azoicos se hallan en posición 1,4 unos respecto a otros, y

15. D significa un radical bencénico que presenta, en posición para respecto al grupo azoico, un grupo hidroxilo.

Se llega a la nueva clase de compuestos si se combina el compuesto diazoico de un colorante aminoazoico de la fórmula

20.



en la que

25. R_1 , X y A tienen el significado ya expuesto, y

B significa un radical bencénico o naftalínico en el que los grupos amino y azo se hallan en posición para unos respecto a otros,

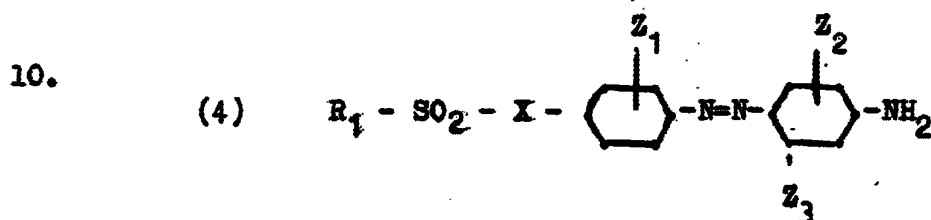
30. con un hidroxibenceno que copule en posición para respecto al grupo hidroxilo.



2837712

5. R_1 puede eventualmente estar substituido por halógeno o por grupos alkilo, alcoxi o nitro. Tienen particular interés como componentes diazoicos los colorantes amino-azoicos de la fórmula (3) en los que B puede estar substituido por grupos de alcoxi o de alkilo inferior.

Especialmente aptos como componentes diazoicos son las aminas que corresponden a la fórmula



15. en la que

Z_1 y Z_2 significan átomos de hidrógeno, grupos de alcoxi o grupos de alkilo inferior,

Z_3 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alcoxi o de alkilo inferior,

20. X significa un átomo de oxígeno o un grupo NH y

R_1 tiene el significado ya expuesto.

Los colorantes de la fórmula (3) pueden obtenerse por copulación de un aminobenceno diazocado, de la fórmula

25.



en la que R_1 , X y A tienen el significado expuesto al principio,

30.

con un aminobenceno o una aminonaftalina carentes de grupos ácidos acuosolubilizantes, como componente medio. En concep-



283771

28

to de componentes iniciales están indicados de preferencia los aminobencenos en los que el miembro puente X se halla en posición para respecto al grupo amino.

Como ejemplos cabe mencionar:

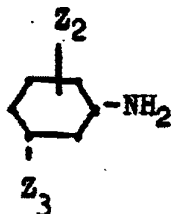
- 5. - el éster 4'-aminofenilico del ácido bencensulfónico
- el éster 3'-metil-4'-aminofenilico del ácido p-clorobencensulfónico
- la 4'-amino-anilida del ácido bencensulfónico
- la 4'-amino-N-metil-anilida del ácido bencensulfónico
- 10. - la 4'-amino-N-etilanilida del ácido bencensulfónico
- el éster 4'-aminofenilico del ácido p-toluénico
- el éster 3'-cloro-4'-aminofenilico del ácido p-toluensulfónico
- 15. - la 4-aminoanilida del ácido p-toluensulfónico
- la 2'-metoxi-4'-aminoanilida del ácido p-toluensulfónico y
- la 4-aminobencil-4'-toluilsulfona.

Como componentes medios cabe mencionar: A título

- 20. de ejemplo, las aminonaftalinas, como la 1-aminonaftalina, la 1-amino-5-cloronaftalina o la 8-cloronaftalina; pero de preferencia los aminobencenos que presentan otro substituyente más, por lo menos, en el núcleo bencénico y en particular los de la fórmula:

25.

(6)



en la que



283771²⁸

Z₃ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoxí o de alquilo inferior, y

Z₂ significa un grupo alcoxí o alquilo inferior.

Como ejemplos merecen mención:

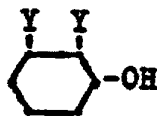
- 5.
- el 1-amino-(2- o)-3-metilbenceno,
 - el 1-amino-2- o 3-metoxibenceno,
 - el 1-amino-2- o 3-etoxibenceno,
 - el 1-amino-2- o 3-clorobenceno,
- 10.
- el 1-amino-2,5-dimetilbenceno,
 - el 1-amino-2,5-dimetoxibenceno,
 - el 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno, y
 - el 1-amino-2-etoxi-5-metilbenceno.

15. Las copulaciones se efectúan convenientemente en medio débilmente ácido hasta débilmente alcalino, por ejemplo en medio de ácido acético hasta alcalinizado con bicarbonato. Si los componentes medios poseen sólo escaso poder de copulación, es por lo general ventajoso copularlos en forma de sus ácidos omega-metansulfónicos y volver a disociar luego el

20. grupo de ácido omega-metansulfónico. La diazoación de los colorantes aminoazoicos de la fórmula (3) puede realizarse por los métodos usuales, ya de sí conocidos, por ejemplo con ayuda de ácido clorhídrico y nitrito sódico. Los compuestos

25. diazomonoazoicos así obtenibles se copulan según el procedimiento con los componentes finales en medio alcalino, por ejemplo alcalinizado con carbonato alcalino, eventualmente con adición de agentes que fomenten la copulación, como la piridina y la picolina.

30. En concepto de componentes finales están indicados de preferencia los hidroxibencenos de la fórmula



283771

5. en la que una Y significa un átomo de hidrógeno y la otra Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoxi o alquilo inferior. Como ejemplos cabe mencionar:

- el hidroxibenceno,
- el 2- y 3-metil-1-hidroxibenceno,
- el 2-cloro-1-hidroxibenceno,
- 10. - el 2- o 3-metoxi-1-hidroxibenceno, y
- el 2,5-, 2,3- o 3,5-dimetil-1-hidroxibenceno.

15. Los nuevos colorantes disazoicos sirven de manera excelente, en particular después de un empastamiento adecuado, que puede estar combinado con una reprecipitación, por ejemplo a partir del ácido sulfúrico, para teñir y estampar material de fibra hidrófugo, por ejemplo material a base de ésteres y éteres de celulosa, superpoliadas y superpoliuretanos, cloruro de polivinilo y, en particular, fibras a base de poliésteres, por ejemplo de tereftalatos de polietileno. Sobre estos materiales se obtienen, por los métodos tintóreos corrientes, por ejemplo en un baño tintóreo que contenga una dispersión del colorante y, de conveniencia, un dispersante, a temperaturas alrededor de 100°, eventualmente con adición de un imbibidor, o a temperaturas superiores a 100°, con empleo de sobrepresión, por ejemplo por el procedimiento llamado "de tinte a alta temperatura", tinturas de color amarillo a rojo escarlata, puras y la mayoría de las veces intensas, las cuales se distinguen por una solidez buenisima a la luz y a la sublimación.

20.

25.

30.

283771



2800

Una ventaja especial de los colorantes obtenidos según este procedimiento consiste en que, a pesar del grupo hidroxilo fenólico, puede teñirse con ellos en baño alcalino. Por lo tanto, el tintorero puede utilizarlos en una gran multiplicidad de casos. Así le resulta posible teñir con los colorantes obtenidos según este invento fibras de poliéster por el procedimiento tintóreo llamado de la alta temperatura, no sólo en medio ligeramente ácido, sino también en medio alcalino, por ejemplo en un baño tintóreo que contenga un fosfato trisódico. Esta última variante proporciona con frecuencia tinturas sumamente valiosas y contribuye al desarrollo de ciertas propiedades textiles codiciadas del material de poliéster teñido.

En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

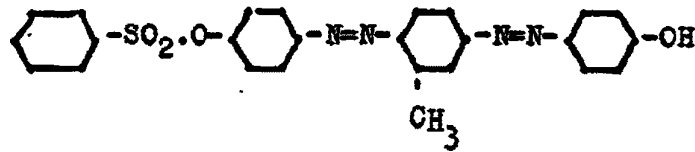
E J E M P L O 1.

Se diazoan de la manera ordinaria 24,9 partes de éster 4'-aminofenílico del ácido bencensulfónico y se las copula, en solución de ácido acético, con 10,7 partes de 3-metil-1-aminobenceno. Se aísla el colorante aminomonazoico originado y se le vuelve a diazoar. El compuesto diazoico se copula, a temperatura de 5 a 10° y en solución alcalina de carbonato sódico, con 9,4 partes de hidroxibenceno. Se separa el colorante que se forme instantáneamente, se le lava con agua hasta reacción neutra y se le seca.

El nuevo colorante insoluble en agua, de la fórmula



283771



5. es un polvo de color pardo, que en dispersión fina tiñe la seda de acetato, la seda de triacetato y las fibras poliamídicas con tonos amarillos rojizos, de excelentes propiedades de solidez.

10. Pero el nuevo colorante es apto sobre todo para teñir las fibras de poliéster, en baño tintóreo de alta temperatura, tanto de ácido acético como alcalino, con tonos amarillos de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

15. Si en lugar de 3-metil-1-aminobenceno se emplean como componente medio el 2,5-dimetil-1-aminobenceno, el 2-metoxi-5-metil-1-aminobenceno o la 1-aminonaftalina, se obtienen colorantes de las mismas excelentes propiedades.

20. Se llega también a colorantes de las mismas excelentes propiedades si, en lugar del éster 4-aminofenílico del ácido bencensulfónico, se emplean el éster 3-cloro-4-aminofenílico del ácido p-toluensulfónico o el éster 3-metil-4-aminofenílico del ácido p-clorobencensulfónico como componentes iniciales.

E J E M P L O 2.

25. Se diazoan con 6,9 partes de nitrito sódico, en solución de ácido clorhídrico, 24,8 partes de 4'-aminocanilida del ácido bencensulfónico y se las copula en solución de ácido acético con 12,2 partes de 2,5-dimetil-1-aminobenceno. Se separa el colorante aminomonazoico originado y se le vuelve a diazoar. El compuesto diazoico se hace afluir, a temperatura de 5 a 10°, a una solución alcalinizada con carbonato só-

30.

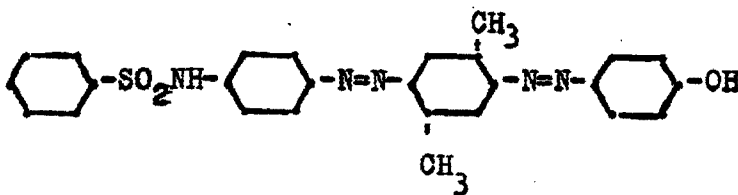


283771

dico de 9,4 partes de hidroxibenceno. La copulación se produce instantáneamente y el colorante disazoico se precipita en copos de color pardo. Se le aísla y se le seca.

El nuevo colorante insoluble en agua, de la fórmula

5.



10.

es un polvo pardo, que en dispersión fina tinte la seda de acetato, la seda de triacetato y las fibras poliamídicas con tonos amarillos rojizos, de excelentes propiedades de solidez.

15.

Pero el nuevo colorante es apto sobre todo para teñir las fibras de poliéster, en baño tintóreo de alta temperatura, tanto de ácido acético como alcalino, con tonos amarillos de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

20.

Se llega igualmente a colorantes de las mismas excelentes propiedades si, en lugar de la 4'-aminoanilida del ácido bencensulfónico, se emplea como componente inicial la 4'-amino-N-metil- o -etil-anilida del ácido bencensulfónico o la 2'-metoxi-4'-aminoanilida del ácido p-toluensulfónico.

25.

Si en lugar del hidroxibenceno se emplean como componente final el 2- o 3-metil-1-hidroxibenceno, el 2-cloro-1-hidroxibenceno, el 3-metoxi-1-hidroxibenceno o el 1-hidroxibenceno, se obtienen colorantes de las mismas excelentes propiedades.



38

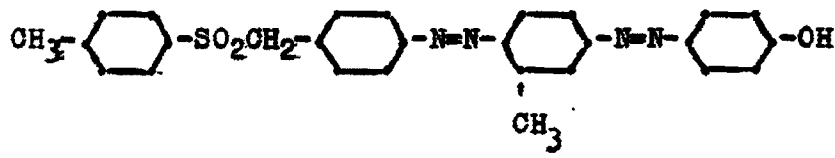
283771

E J E M P L O 3.

Se diazoan 26,1 partes de 4-aminobencil-4'-toluil-sulfona y se las copula, en solución de ácido acético, con 10,7 partes de 3-metil-1-aminobenceno. Se aísla el colorante aminomonoazoico originado y se le vuelve a diazoar. El compuesto diazoico se copula, a temperatura de 5 a 10° y en solución alcalina de carbonato sódico, con 9,4 partes de hidroxibenceno. Se separa el colorante disazoico que se forma inmediatamente, se le lava con agua hasta reacción neutra y se le seca. El nuevo colorante insoluble en agua, de la fórmula

5.

10.



15.

es un polvo pardo, que en dispersión fina tiñe la seda de acetato, la seda de triacetato y las fibras poliamídicas con tonos amarillos, de excelentes propiedades de solidez.

20.

Pero el nuevo colorante es apto sobre todo para teñir las fibras de poliéster, en baño tintóreo de alta temperatura, tanto de ácido acético como alcalino, con tonos amarillos, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

25.

E J E M P L O 4.

1 parte del colorante del ejemplo 1 se muele en húmedo con 2 partes de una solución acuosa al 50% de lejía residual de celulosa sulfítica y se seca.

30.



233771

5. Este preparado colorante se deslie por agitación con 40 partes de una solución acuosa al 10% de un producto de condensación de alcohol octadecílico con 20 moles de óxido de etileno y se añaden 4 partes de una solución al 40% de ácido acético. Por dilución con agua se prepara con esto un baño tintóreo de 4000 partes.

10. En este baño se introducen a 50º 100 partes de un género de fibra de poliéster, limpio, y se aumenta la temperatura en el curso de media hora hasta 120-130º. Se tinte durante una hora un recipiente cerrado, a dicha temperatura, y luego se enjuaga bien. Se obtiene una tintura amarilla brillante, intensa, de muy buena solidez a la luz y a la sublimación.

E J E M P L O 5.

15. 1 parte del colorante del ejemplo 1 se muele en húmedo con 2 partes de una solución acuosa al 50% de lejía residual de celulosa sulfitica y se seca.

20. Este preparado colorante se deslie por agitación con 40 partes de una solución acuosa al 10% de un producto de condensación de alcohol octadecílico con 20 moles de óxido de etileno y se añaden 4 partes de fosfato trisódico. Por dilución con agua, se prepara con esto un baño tintóreo de 4000 partes.

25. En este baño se introducen a 50º 100 partes de un género de fibra de poliéster, limpio, se aumenta la temperatura en media hora hasta 120-130º y se tinte durante una hora en recipiente cerrado a dicha temperatura. A continuación se enjuaga bien. Se obtiene una tintura amarilla brillante, de muy buena solidez a la luz y a la sublimación.



200771

28

Se obtiene una tintura semejante si se fulardea o estampa sobre un tejido de poliéster con una dispersión concentrada de colorante, en presencia de un espesante, como por ejemplo un alginato, o si, eventualmente después de un secado intermedio, se fina a la fibra por calentamiento breve a unos 220° (procedimiento Thermosol).

E J E M P L O 6.

En un baño tintóreo que contiene 12 partes de fosfato diamónico con 40 partes de una solución acuosa al 10% de un producto de condensación a base de alcohol octadecílico con 20 moles de óxido de etileno en 4000 partes de agua se introducen a 50° 100 partes de un tejido de fibra de poliéster, limpio, y se le trata durante 15 minutos. A continuación se añade la solución de 12 partes de o-fenilfenol en solución diluida de hidróxido sódico y se trata otros 15 minutos a temperatura de 50 a 55°. Luego se agrega una dispersión fina de 1 parte del colorante del ejemplo 1 en 2 partes de una solución acuosa al 50% de lejía residual de celulosa sulfítica y se aumenta la temperatura hasta el punto de ebullición en una media hora. Después se tiñe en ebullición durante $\frac{1}{2}$ a 2 horas.

La fibra teñida se trata seguidamente durante 30 minutos, a temperatura de 60 a 70°, en un baño que contiene 2 partes de solución al 30% de hidróxido sódico y 10 partes de una solución acuosa al 10% de un producto de condensación a base de alcohol octadecílico con 20 moles de óxido de etileno en 100 partes de agua y después se enjuaga. Se obtiene una tintura amarilla brillante, intensa y de muy buena solidez a la luz y a la sublimación.



NOTA

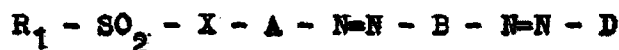
283771

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 15 173/61 del 29 de Diciembre de 1961 y nº 13 114/62 del 9 de Noviembre de 1962, existiendo en ambas unidad de invención:

5.

1. Procedimiento para preparar colorantes disazoicos carentes de grupos acuosolubilizantes, y que corresponden a la fórmula

10.



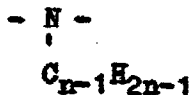
en la que

R₁ y A significan radicales bencénicos, eventualmente substituidos,

15.

X significa un átomo de oxígeno, un grupo de alquileo inferior o un miembro puente de la fórmula

20.



donde n representa un número entero por valor de 1 a 5,

25.

B significa un radical bencénico o naftalínico en el que los grupos azoicos se hallan en posición 1,4 unos respecto a otros y

283771^{28 PIC}



D significa un radical bencénico que presenta en posición para respecto al grupo azoico un grupo hidroxilo,

5. caracterizado por el hecho de que se combina el compuesto diazoico de un colorante aminoazoico carente de grupos ácidos acuosolubilizantes, de la fórmula



10. en la que

R₁, X y A tienen el significado ya expuesto, y B significa un radical bencénico o naftalínico en el que los grupos amino y azo se hallan en posición para unos respecto a otros,

15.

con un hidroxibenceno que copula en posición para respecto al grupo hidroxilo.

20.

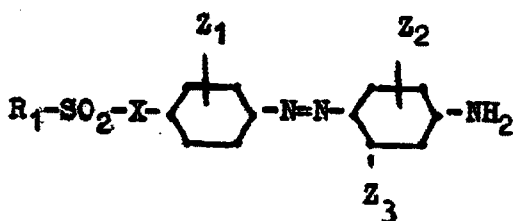
2. Procedimiento conforme a lo definido en reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en concepto de componente diazoico se emplea una amina de la fórmula indicada en la que R₁ puede estar substituido por halógeno o grupos de alquilo inferior, alcoxi o nitro y B puede estar substituido por grupos alcoxi o alquilo inferior.

25.

3. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en concepto de componente diazoico se emplea una amina de la fórmula



283771



5.

en la que

10.

Z_1 y Z_2 significan átomos de hidrógeno o grupos alkilo inferior o alcoxi,

Z_3 significa un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo alkilo inferior o alcoxi,

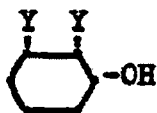
15.

X significa un átomo de oxígeno o un grupo NH y

R_1 tiene el significado ya expuesto.

20.

4. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en concepto de componente de copulación se utiliza un compuesto de la fórmula



25.

en la que una Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alkilo inferior o alcoxi y la otra Y significa un grupo alkilo inferior o alcoxi.

30.

5. Procedimiento para preparar colorantes disazoicos carentes de grupos acuosolubilizantes.



283771²⁸

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 16 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de Diciembre de 1962

5.

CIBA SOCIETE ANONYME

p.a.

JANE ISERN MIRALLES

P F