

CASE 5323/E

301866



JUL. 1964

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

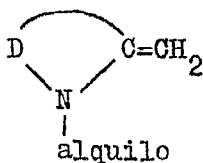
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES MONO-AZOICOS INSOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha hallado, que se alcanzan colorantes mono-azoicos valiosos, al copular el compuesto diazoico de una amina aromática, que muestra un grupo hidroxilo, aciloxi o alcoxi en posición orto al grupo amino, con un compuesto

5. de la fórmula



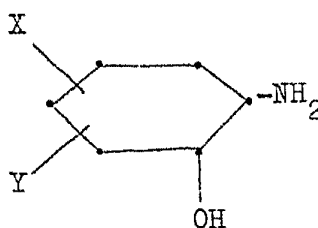


301866

y al transformar en el colorante obtenido los grupos aciloxi o alcoxi en grupos hidroxí.

De preferencia se utiliza compuestos diazoicos de aminas de la fórmula

5.



10.

en la que

X e Y significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquilo, alcoxi, ciano o nitro.

15.

Como ejemplos se citan las aminas siguientes:

1-amino-2-hidroxibenceno,

1-amino-2-hidroxi-4-nitrobenceno,

20.

1-amino-2-benzoiloxi-benceno,

1-amino-2-p-toluolsulfoniloxibenceno,

1-amino-2-hidroxi-3-nitro-5-metilbenceno,

1-amino-2-hidroxi-5-clorobenceno,

1-amino-2-hidroxi-4-clorobenceno,

25.

1-amino-2-hidroxi-5-nitrobenceno,



501896

- 1,3,3-trimetil-2-metilenindolina,
- 5-metoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina,
- 5-etoxi-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina,
- 5-ciano-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina,
- 5. 1-etil-3,3-dimetil-2-metilenindolina,
- 7-cloro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina,
- 5-nitro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina,
- 5-cloro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina,
- 6-cloro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina,
- 10. 5-fluor-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina,
- 1,3,3-trietil-2-metilenindolina,
- 1,3,3-trimetil-2-metilen-4,5- y -6,7-bencindolina,
- 1,3,3,5-tetrametil-2-metilenindolina.

La reacción de los compuestos diazoicos con

- 15. las bases hidrocíclicas se efectúa ventajosamente en medio acuoso y especialmente en medio ácido. Junto a eso se recomienda por regla general, amortiguar el ácido mineral excedente en el curso de la reacción mediante adiciones adecuadas, como acetato sódico,
- 20. bicarbonato sódico o piridina. En muchos casos también puede ser ventajoso realizar la reacción en un disolvente orgánico, como por ejemplo ácido acético glacial, piridina, dimetilformamida, benceno o acetona.
- 25.



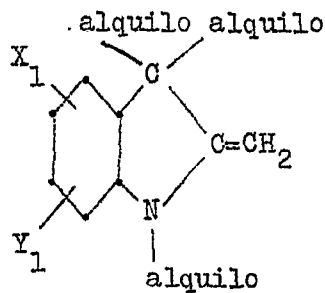
JUL. 1964

1866

- 1- amino-2- hidrox i-4- nitro-5- clorobenceno,
- 1- amino-2- hidrox i-3,5- diclorobenceno,
- 1- amino-2- hidrox i-5- tercá butilbenceno,
- 1- amino-2- hidrox i-5- trifluorometilbenceno,
- 5. 1- amino-2- hidrox i-5- nitro-4- clorobenceno,
- 1- amino-2- hidrox i-3- cloro-5- nitrobenceno,
- 1- amino-2- hidrox i-5- bromobenceno,
- 1- amino-2- hidrox i-3- nitro-5- clorobenceno,
- 1- amino-2- hidrox i-5- cianob enceno,
- 10. 1- amino-2- hidrox i-3,5,6- triclorobenceno,
- 1- amino-2- hidrox i-5- metilbenceno,
- 1- amino-2- hidrox i-4- cianonaftalina.

Como componentes de copulación se utiliza

- 15. de preferencia trialquil-2- metilendolinas de la fórmula



20.

en la que

- 25.  $X_1$  e  $Y_1$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquilo, alcoxi, ciano, o nitro, como por ejemplo



301866

Los colorantes insolubles en agua, obtenidos, corresponden a la fórmula



5.

en la que

A significa un radical, que está unido en el grupo azo sobre un átomo de carbono, en donde este átomo de carbono está ligado directamente o sobre otro átomo de carbono con un átomo de nitrógeno unido heterocíclicamente,

10.

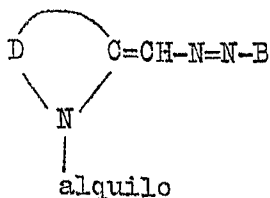
B significa un radical alifático, hidroaromático, aromático o heterocíclico,

15. que muestra en posición orto al grupo azo un grupo hidroxilo o un grupo ceto enolizable.

Aparte del grupo hidroxilo en posición orto al grupo azo, los colorantes no contienen preferentemente ningún otro grupo hidroxilo.

20.

De interés especial son los colorantes de la fórmula



25.

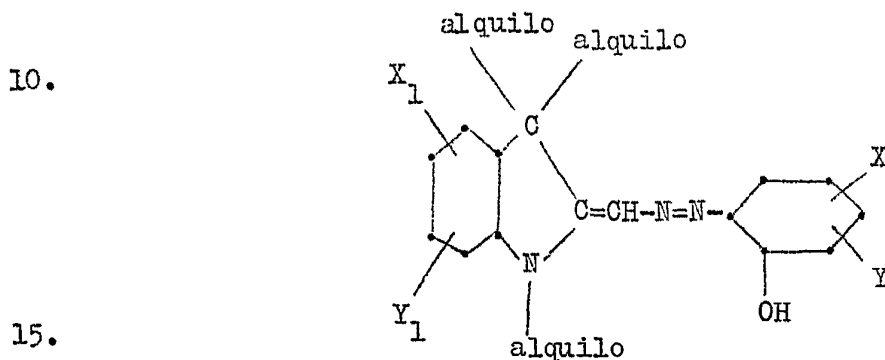


301866

en donde

D significa la agrupación atómica necesaria para cerrar un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, y

5. B significa un radical de benceno, que muestra en posición orto al grupo azo un grupo hidroxilo, y en especial los de la fórmula



en la que

20. X, Y, X<sub>1</sub> e Y<sub>1</sub> significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquilo, alcoxi, ciano o nitro.

25. En caso de que los colorantes obtenidos contengan en posición orto al grupo azo, un grupo aciloxi o alcoxi, estos se transforman en los colorantes o-hidroxilo, por ejemplo mediante tratamiento del colorante con ácidos o hidróxidos alcalinos.



1964

1338

- Los nuevos colorantes son adecuados para teñir fibras hidrófobas, en especial de poliolefinas conteniendo metal, de preferencia conteniendo níquel. Las poliolefinas modificadas con metal contienen por lo
5. general compuestos metálicos, por ejemplo de cobre o de cinc, pero de preferencia sales de níquel como estearato de níquel, acetato de níquel o tiocarbamato de níquel en dosis de 0,5 a 2% como protector contra la exposición a los rayos ultravioleta.
  10. Los colorantes citados se utilizan para teñir de preferencia en forma finamente dividida y tiñen bajo adición de dispersantes, como jabón, lejía residual de celulosa al sulfito o detergentes sintéticos, o una combinación de humectantes y dispersantes diferentes.
  15. Por lo general es conveniente transformar los colorantes a utilizar antes del teñido en un preparado de color, que contenga un dispersante y el colorante finamente dividido de tal forma que al diluir el preparado de color con agua se origine una dispersión fina. Tales preparados de color pueden obtenerse en forma conocida, por ejemplo, mediante disolución y precipitación del colorante en ácido sulfúrico y molido de la suspensión así obtenida con lejía residual al sulfito, eventualmente asimismo mediante molido del colorante
  20. en dispositivos de moler de acción elevada, en forma
  - 25.



seca o húmeda, con o sin adición de dispersantes en el proceso de molienda.

Se tiñe de preferencia en dispersión acuosa, a temperatura de ebullición y en presencia de un humectante. Se muestra como ventajoso situar el baño de color debilmente ácido, por ejemplo mediante adición de un ácido debil, por ejemplo ácido acético. Debe admitirse, que durante el proceso de teñido el colorante reacciona con los compuestos metálicos contenidos en la fibra bajo formación de un complejo metálico.

En lugar de mediante teñido, los colorantes indicados según el presente procedimiento, también pueden introducirse mediante fulardeado o estampado. Para este objeto se utiliza, por ejemplo, un color de estampar, que junto con los agentes auxiliares usuales en la estampación, como humectantes y espesantes, contenga el colorante finamente dispersado.

Según el presente procedimiento se obtienen tintaciones y estampados fuertes y completos de propiedades de solidez características, en especial excelente solidez a la luz y a la limpieza en seco, solidez a la sublimación en el almacenado y solidez al roce. Los colorantes son extraordinariamente vigorosos y muestran una reserva a la lana característica.

25.



1964

- 9 -

886

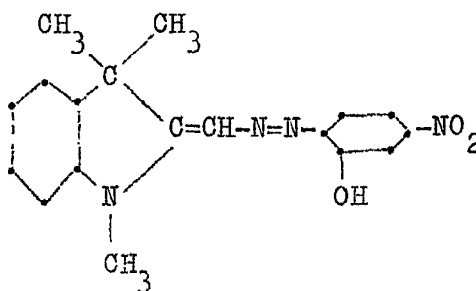
En los ejemplos siguientes, y mientras no se indique lo contrario, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius.

5.

EJEMPLO 1.

- 5,4 partes de 1,3,3-trimetil-2-metilenindolina se disuelven en una mezcla de 4,5 partes en volumen de ácido clorhídrico al 30% y 30 partes de agua. A esto se cede gradualmente a 0-5°, una suspensión diazoica preparada en forma usual de 4,6 partes de 5-nitro-2-aminofenol. Para completar la copulación se añaden todavía, gota a gota, 20 partes de piridina. La suspensión de colorante se filtra tras unas horas, se lava con agua y se seca. Se obtiene el colorante de la fórmula

20.



- como polvo rojo oscuro. Tiñe polipropileno conteniendo níquel, en tonos burdeos de solidez elevada a la luz y al lavado en seco.



1350

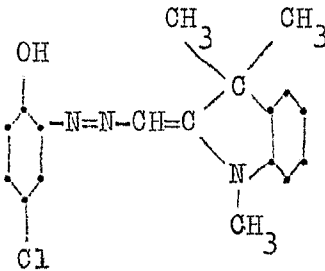
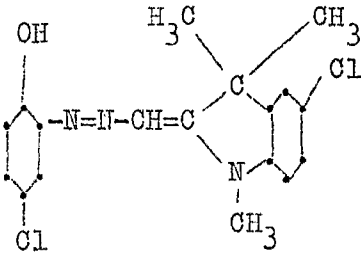
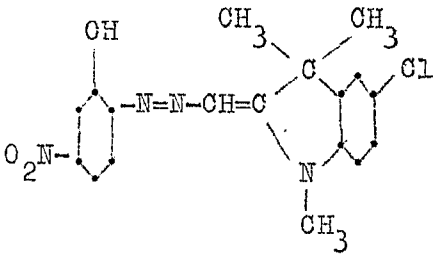
En la siguiente tabla se relacionan en la columna II una serie de otros colorantes, que se obtienen al copular los aminohidroxibencenos o bien aminohidroxi-naftalinas correspondientes con las 1,3,3-trialquil-2-metilenindolinas. La columna III indica el matiz de las tinciones de buena solidez a la luz y al lavado en seco, obtenidas con estos colorantes sobre propileno conteniendo níquel.

10.

N°	Colorante	Matiz
15.		escarlata
20.		burdeos
25.		



301850

N°	colorante	mãtã z
5.	<p data-bbox="376 752 395 781">3</p> 	escarlata
10.	<p data-bbox="376 1229 395 1258">4</p> 	escarlata
20.	<p data-bbox="376 1693 395 1722">5</p> 	bur deos



301866

N°	Colorante	Matiz
5. 6		rojo
10. 15.		burdeos
20. 25.		rojo



301866

Nº	Colorante	Mati z
5.	9	rojo
10.	10	pardo rojizo
20.	11	escar- lata

N°	Colorante	Matiz	
5.	12		anaranjado
10.	13		escarlata
20.	14		escarlata
25.			



1964

301

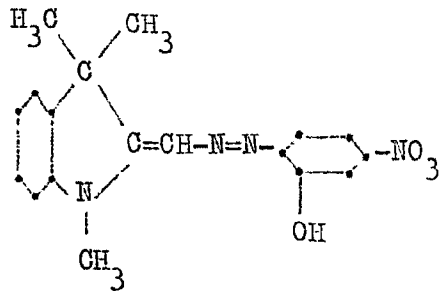
Nº	Colorante	Matiz
5.	15	escarlata
10.		
15.	16	malva
20.		
25.	17	escarlata



EJEMPLO 2.

Se muele 1 parte de una pasta acuosa del colorante de la fórmula

5.



10.

con aproximadamente 1 parte de lejía residual seca de celulosa al sulfito u otro dispersante adecuado, en un molino de rodillos para formar una masa fina con un contenido de colorante del 10%,

100 partes de polipropileno conteniendo níquel, se limpian previamente durante 1/2 hora en un baño, que contiene sobre 1000 partes de agua, de 1 a 2 partes de la sal sódica del ácido N-bencil-u-heptadecilbencimidazoldisulfónico. A continuación se lleva el material a un baño de color, que contiene sobre 2000 partes de agua, 10 partes de la masa de colorante obtenida según el párrafo 1, 3 partes de la sal sódica del ácido N-bencil-u-heptadecil-



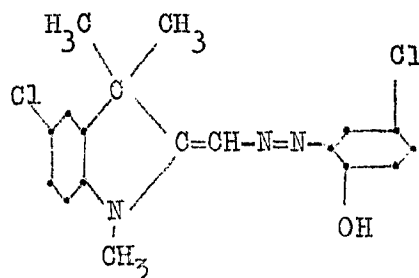
371833

- bencimidazol-disulfónico y 1 parte de ácido acético al 40%.  
Se calienta durante 1 hora hasta ebullición y se tiñe a temperatura de ebullición. El material teñido se enjuaga acto seguido y se seca. Se obtiene una tinción burdeos de buena solidez a la luz y al lavado en seco.
- 5.

EJEMPLO 3.

Se muele 1 parte de una pasta acuosa del colorante de la fórmula

10.



15.

- con aproximadamente una parte del ácido 1,1'-dinaftilmetan-2,2'-disulfónico, en un molino de rodillos para formar una masa fina con un contenido de colorante del
20. 10%. Luego se mezclan en un agitador rápido,
- 30 partes de esta masa,
  - 380 partes de agua fría,
  - 50 partes de urea,
  - 500 partes de una solución acuosa al 5% de alginato sódico,
25. 40 partes de sulfato amónico.
- 1000 partes



0 360

Con la pasta de estampar, así obtenida, se estampa tejido de polipropileno conteniendo níquel. Tras el estampado se seca el tejido, se vaporiza durante 30 minutos, se enjuaga en agua fría durante 10 minutos, se centri-

5. fuga durante 10 minutos a 60° con una solución, que contiene en el litro de agua, 2 gramos del producto de condensación de 9 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de nonilfenol. Se obtiene una tinción roja escarlata de muy buenas propiedades de solidez.
- 10.

EJEMPLO 4.

- Se diazoa en forma usual la 2-p-toluolsulfoniloxianilina y se cede el compuesto diazoico a una solución clorhídrica de 5-cloro-1,3,3-trimetil-2-metilen-
15. indolina. La copulación se conduce hasta el final mediante adición de acetato sódico. 24 partes del colorante azoico así obtenido, se disuelven en 200 partes de alcohol y se tratan con una solución acuosa, que contiene 20 partes de hidróxido sódico. La solución se
  20. hierve a reflujo. Tras saponificación completa del grupo toluolsulfoniloxi se neutraliza la mezcla, se separa por destilación el alcohol, se filtra la suspensión de colorante, se lava con agua y se seca. El colorante obtenido tiñe polipropileno conteniendo
  25. níquel en tonos escarlata de elevada solidez a la luz y al lavado en seco.



3 . 1800

EJEMPLO 5.

- Se copula o-anisidina diazoada con 5-cloro-1,3,3-trimetil-2-metilenindolina. 34 partes de colorante azoico obtenido se calientan a unos 115° con
5. 500 partes de ácido bromhídrico al 63% y 100 partes de ácido acético glacial. La desmetilización total del grupo metoxi se neutraliza la mezcla, se filtra el colorante, se lava con agua y se seca. El colorante obtenido es idéntico al colorante obtenido
  10. según el ejemplo 4.



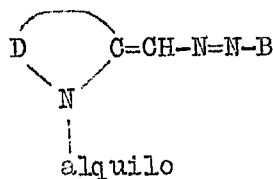
3 1 886

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas N° 8585/63 del 10 de julio de 1963 y N° 6154/64 del 12 de mayo de 1964, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos insolubles en agua, de la fórmula

10.



15.

en la que

D significa la agrupación atómica necesaria para cerrar un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros,

20.

B significa un radical aromático, en especial un radical de benceno,

que muestra en posición orto al grupo azo, un grupo hidróxi, caracterizado porque se copula el compuesto diazoico de una amina aromática, que muestra en posición

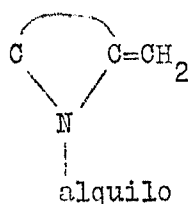


1964

301866

orto al grupo amino, un grupo hidroxilo, aciloxi o alcoxi,  
con un compuesto de la fórmula

5.



10.

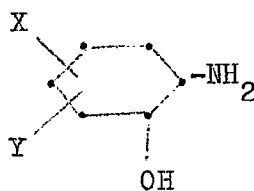
y se transforma, en el colorante obtenido, los grupos  
aciloxi o alcoxi en grupos hidroxilo.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1,  
caracterizado porque se utilizan compuestos diazoicos

15.

de aminas de la fórmula

20.



en la que

X e Y significan átomos de hidrógeno o de halógeno,

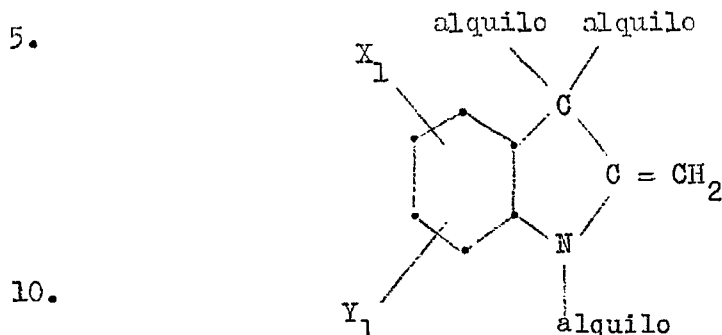
25.

grupos alquilo, alcoxi ciano o nitro.



301866

3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utilizan componentes de copulación de la fórmula



15. en la que  
X<sub>1</sub> e Y<sub>1</sub> significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquilo, alcoxi, ciano o nitro.

20 4. Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos insolubles en agua.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 22 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 de julio de 1964.

p. a.

JAIME ISERN

p. p.