



347389

Case 6055/E

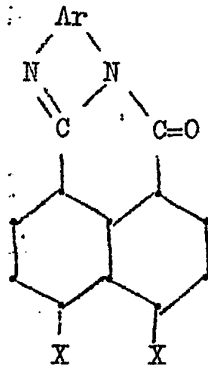
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES PERINÓ-
NICOS INSOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA
SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevos
y valiosos colorantes perinónicos de la fórmula

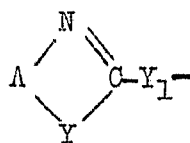


**POOR
QUALITY**



donde

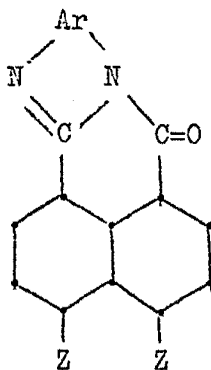
- Ar significa un radical aromático, eventualmente sustituido, y una
- X significa un átomo de hidrógeno, mientras
5. la otra significa un grupo de la fórmula



em la que

10. A significa un radical arílico, eventualmente sustituido,
- mientras que
- Y e Y₁ significan un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo imínico,
15. si:
- a) se condensa una perinona de la fórmula

20.



= 3 =

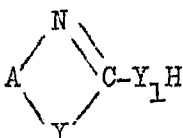


donde

una Z significa un átomo de halógeno o un grupo de ácido sulfónico, mientras la otra significa un átomo de hidrógeno

con un azol de la fórmula

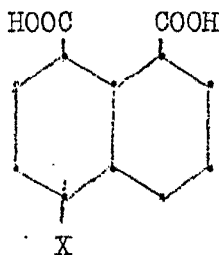
5.



o bien

b) se condensa un ácido naftálico de la fórmula

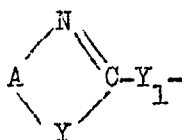
10.



15.

donde

X significa un grupo de la fórmula



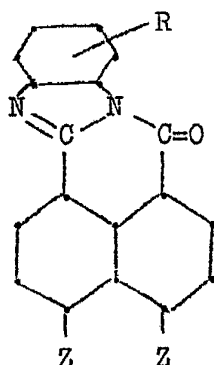


= 4 =

o su anhídrido, con una diamina aromática cuyos grupos amínicos se hallen en posición orto o peri una respecto a otros.

5. En las halogenperinonas o sulfoperinonas que han de emplearse como materias de partida, Ar significa, por ejemplo, un radical naftilénico o, de preferencia, fenilénico, que puede estar substituído, por ejemplo, por grupos de alquilo, fenilo o alcoxilo. Particular interés tienen también las perinonas de la fórmula

10.



donde

15. R significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, de fenilo o de alcoxilo, de N-alquilamino o de N,N-dialquilamino mientras que Z tiene el significado que se le ha atribuído antes.



Estas materias de partida se obtienen por condensación del ácido 4-cloro-, 4-bromo- o 4-sulfo-naftálico, o el correspondiente anhídrido, con una diamina aromática cuyos grupos amínicos se hallen en posición

5. orto o peri unos respecto a otros, o sea, por ejemplo, con

o-fenilendiamina

1,2-diamino-4-metilbenceno

1,2-diamino-2-metilbenceno

1,2-diamino-2-metoxibenceno

10. 1,2-diamino-4-etoxibenceno

1,2-diamino-2-etoxibenceno

1,2-diamino-4-nitrobenceno

1,2-diamino-naftalina

2,3-diamino-naftalina

1,8-diamino-naftalina,

15. 1,2-diamino-4-clorobenceno,

1,2-diamino-4-bromobenceno

1,2-diamino-4-N-(etil-, beta-hidroxietyl- o beta-aciloxietyl)-benceno,

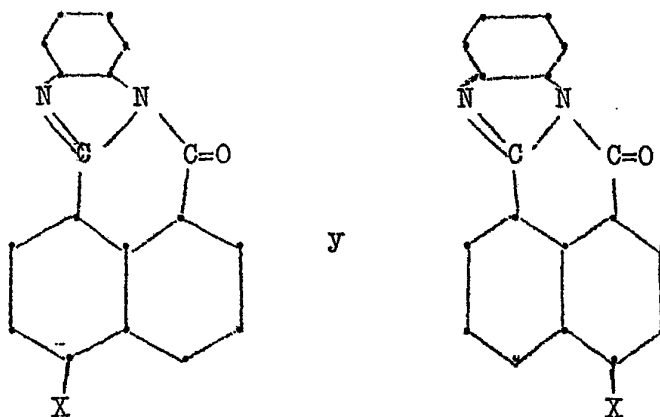
3,4-diamino-difenilo, o

1,2-diamino-4-N,N-dietylaminobenceno

20. Si se parte de o-fenilendiamina insubstituida, se obtiene una mezcla de ambos compuestos isómeros de las fórmulas



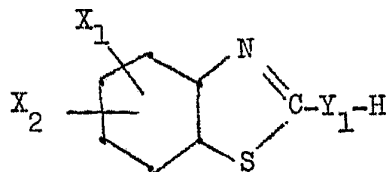
5.



10.

Las o-fenilendiaminas substituídas en el núcleo conducen en la reacción con ácido 4-cloro-, -bromo- o -sulfonaftálico o mezclas constituídas por perinonas 4-isómeras.

15.



donde



X_1 y X_2 significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, ciano o alquilsulfonilo

mientras que

X_1 significa un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo imínico

Al mismo tiempo cabe señalar también los 2-mercapto-, 2-hidroxi- o 2-amino-benzoxazoles y -bencimidazoles.

Como ejemplos de azoles cabe citar:

- el 2-mercapto-benzotiazol
- el 2- " -6-metilbenzotiazol
- el 2- " -6-metoxibenzotiazol
- el 2- " -5-clorobenzotiazol
- el 2- " -6-clorobenzotiazol
- el 2- " -6-cianobenzotiazol
- el 2- " -6-metilsulfonilbenzotiazol
- el 2- " -bencimidazol
- el 2-amino-bencimidazol
- el 2-amino-benzotiazol
- el 2-hidroxi-bencimidazol
- el 2-hidroxi-benzoxazol y
- el 2-mercapto-benzoxazol.

La reacción de la halogenperinona o sulfoperinona con el azol se efectúa convenientemente



en presencia de un hidróxido o carbonato alcalino, a temperatura elevada, de preferencia en un disolvente orgánico (por ejemplo, un alcohol) o en dimetilformamida. Se emplea con ventaja 1 mol a lo menos del compuesto alcalino por 1 mol de perinona.

5.

La reacción según la modalidad de realización b) del procedimiento de este invento se realiza convenientemente a temperatura elevada, en particular entre 80 y 200°, de preferencia en un disolvente orgánico como la piridina, el ácido acético glacial, el clorobenceno o el diclorobenceno, o también en agua, bajo presión.

10.

Los nuevos colorantes se prestan admirablemente para teñir y estampar artículos, en particular fibras y tejidos, por ejemplo a base de triacetato de celulosa y poliamidas, pero especialmente a base de poliésteres aromáticos. Sobre estos materiales se obtienen con ellos tinturas brillantes de excelentes propiedades de solidez, en particular solidez a la luz, a la sublimación y al frote. Tales tinturas son también aptas para la refinación ulterior en el procedimiento "permanent-press", como por ejemplo el procedimiento Koratron. Las tinturas de los nuevos colorantes así acabadas presentan excelentes propiedades de solidez a la humedad y al calor.

20.
25.

Para teñir, los nuevos colorantes se



- emplean de conveniencia en forma finamente dividida y se tiñe con adición de dispersantes, como jabón, lejía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos, o de una combinación de diversos humectantes y dispersantes. Por lo general es conveniente convertir los colorantes, antes de la tinción, en un preparado tintóreo que contenga un dispersante y el colorante finamente dividido, en forma tal que, al diluir con agua el preparado tintóreo, resulte una dispersión fina. Tales preparados tintóreos pueden obtenerse de manera conocida;
5. por ejemplo, reprecipitando el colorante en ácido sulfúrico y moliendo con ácido dinaftilmotandisulfónico la suspensión así obtenida, y eventualmente también moliendo el colorante en dispositivos molturadores de gran eficacia, en forma seca o húmeda y con adición o sin adición de dispersantes durante la molturación.
- 10.
- 15.

- Para lograr tinturas más intensas sobre las fibras de tereftalato de polietileno, resulta conveniente añadir al baño tintóreo un imbibidor o, en particular, realizar la operación tintórea bajo presión, a temperaturas superiores a 100°, por ejemplo de 120°. En calidad de imbibidor son aptos los ácidos carboxílicos aromáticos, por ejemplo el ácido benzoico o el ácido salicílico; los fenoles, como por ejemplo el o- o p-oxidifenilo; los compuestos halogenados aromáticos, como por
- 20.
- 25.



ejemplo el clorobenceno, el o-diclorobenceno o el triclorobenceno; el fenilmetilcarbinol o el difenilo. En las tinturas bajo presión resulta ventajoso acidificar ligeramente el baño tintóreo, por ejemplo mediante la adición

5. de un ácido débil, como el ácido acético.

Los nuevos colorantes, gracias a su solidez a los álcalis, se prestan también para teñir por el procedimiento llamado "de la termofijación", según el cual el género que se ha de teñir se impregna, de preferencia a temperaturas de 60° a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante que contiene de conveniencia 1 a 50% de urea y un espesante (en particular, alginato sódico) y se exprime como de ordinario. Conviene exprimir de modo

10. que el género impregnado retenga líquido tintóreo en proporción del 50 al 100 % del peso inicial del género.

15.

Para la fijación del colorante, el género así impregnado se calienta (de conveniencia después de secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente) a temperaturas superiores a 100°, por ejemplo entre 180

20. y 220°.

Particular interés tiene el procedimiento de la termofijación, recién mencionados, para teñir tejidos mixtos de fibras de poliéster y fibras de celulosa, en especial algodón. En este caso, el líquido de impregnación contiene, además de los colorantes del invento,

25.



- colorantes aptos para teñir el algodón, en particular colorantes de tina, o colorantes reactivos, es decir, colorantes fijables a las fibras de celulosa con formación de un enlace químico, o sea por ejemplo colorantes
5. que contengan un radical clorotriacínico o clorodiacínico. En este último caso resulta conveniente agregar a la solución de fulardeo un agente aceptor de ácido, por ejemplo un carbonato alcalino, un fosfato alcalino, un borato alcalino o un perborato alcalino, o respectivamente sus
10. mezclas. Si se emplean colorantes de tina, es necesario, después del tratamiento térmico, un tratamiento del tejido fulardeado que se realiza con una solución alcalinoacuosa de uno de los agentes de reducción usuales en la tintorería de tina.
15. Gracias a su buena reserva para la lana, los colorantes de este invento se prestan también admirablemente para teñir tejidos mixtos de fibras de poliéster y lana.
- Las tinturas obtenidas se someten de
20. conveniencia a un tratamiento final, por ejemplo mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.
- En lugar de aplicarse por impregnación
- los colorantes pueden aplicarse también por estampación.
25. Con tal fin se emplean, por ejemplo, una tinta de estampar



que, además de los agentes auxiliares usuales en la estampa-
cion (como humectantes y espesantes) contenga el coloran-
te finamente disperso, eventualmente en mezcla con uno
de los colorantes para algodón que antes se han citado
5. y eventualmente en presencia de urea y/o de un agente aceptor
de ácido. Los colorantes de este invento pueden emplearse
también para teñir en la masa.

En los ejemplos que siguen, las partes
significan, en tanto no se advierta otra cosa, partes en
10. peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las tempe-
raturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

2,07 partes de la porinona obtenida
por condensación de anhídrido de ácido 4-bromonaftálico
15. con o-fenilendiamina se calientan en ebullición durante 30
minutos en 20 g de dimetilformamida con 1 parte de 2-mer-
captobenzotiazol y 1,88 partes de carbonato sódico. Con
el enfriamiento, el colorante obtenido cristaliza en cris-
tales de color amarillo pardusco. Este colorante tiñe los
20. materiales de poliéster con matices brillantes de un ama-
rillo verdoso, con excelente solidez a la luz y a la su-
blimación.



En la tabla que sigue se reseñan otros colorantes que se obtienen si, ateniéndose a las indicaciones de este ejemplo, se calientan con los azoles descritos en la columna II las perinonas a base de anhídrido de ácido 4-bromoftálico y las o-fenilendiaminas mencionadas en la columna I. La columna III indica las tinturas que se obtienen en estos colorantes sobre las fibras de poliéster.



	I	II	III
	1,2-diamino-4-metoxi-benceno	2-mercapto-5-metoxi-bencimi dazol	amarillo rojizo
	id.	2-mercapto-5-nitro-bencimi dazol	id.
5.	id.	2-mercapto-5-metil-bencimi dazol	id.
	1,2-diamino-4-nitro-benceno	2-mercapto-5-metoxi-bencimi dazol	anaranjado
10.	1,2-diamino-4-cloro-benceno	2-mercapto-5-cloro-bencimi dazol	amarillo
	id.	2-mercapto-5-nitro-bencimi dazol	amarillo verdoso
	1,2-diamino-4-metoxi-benceno	2-mercapto-5-cloro-bencimi dazol	anaranjado
15.	1,2-diamino-4-nitro-benceno	2-mercapto-bencimidazol	amarillo pardusco
	1,2-diamino-4-cloro-benceno	id.	amarillo
20.	1,2-diamino-4-metil-benceno	id.	id.
	1,2-diamino-4,5-dimetoxi-benceno	id.	rojo anaranjado



	I	II	III
	12 1,2-diamino-4,5-dimeto- xi-benceno	2-mercapto-5-metoxi-ben- cimidazol	rojoana- ranjado
5.	13 1,2-diamino-4-metoxi- benceno	2-mercapto-bencimidazol	amarillo
	14 1,2-diamino-benceno	id.	amarillo verdoso
	15 id.	2-mercapto-benzotiazol	id.
10.	16 1,2-diamino-4-meto- xi benceno	id.	amarillo
	17 1,2-diamino-4-nitro- benceno	id.	amarillo verdoso
	18 1,2-diamino-4-cloro- benceno	id.	id.
15.	19 1,2-diamino-4-metil- benceno	id.	amarillo pardusco
	20 1,2-diamino-4,5-dime- toxi-benceno	id.	rojo anaranjado
	21 1,2-diamino-4-metoxi- benceno	2-mercapto-benzoxazol	amarillo
20.	22 1,2-diamino-4-nitro- benceno	id.	amarillo verdoso



	I	II	III
	23 1,2-diamino-4-cloro-bence <u>no</u>	2-mercapto-benzoxazol	amarillo verdoso
	24 1,2-diamino-4-metil-bence <u>no</u>	id.	amarillo
5.	25 1,2-diamino-4-metoxi-bence <u>no</u>	2-mercapto-5-cloro-ben <u>zoxazol</u>	id.
	26 id.	2-mercapto-5-cloro-6-nitro-benceno	amarillo pardusco
10.	27 1,2-diamino-4-nitro-bence <u>no</u>	2-amino-benzotiazol	anaranjado
	28 1,2-diamino-4-metoxi-bence <u>no</u>	id.	amarillo rojizo
	29 1,2-diamino-4-cloro-bence <u>no</u>	2-amino-5-cloro-ben <u>zoxazol</u>	amarillo verdoso
15.	30 1,2-diamino-4-metoxi-bence <u>no</u>	id.	amarillo rojizo
	31 id.	2-hidroxi-bencimida <u>zol</u>	amarillo
20.	32 1,2-diamino-4,5-dimetil-benceno	2-mercapto-bencimida <u>zol</u>	amarillo verdoso
	33 id.	2-mercapto-benzoxazol	amarillo



	I	II	III
	34 1,2-diamino-4,5-dimetil-benceno	2-mercapto-benzotiazol	amarillo verdoso
	35 id.	2-mercapto-5,6-dimetil-bencimidazol	amarillo
5.	36 1,2-diamino-4-metoxi-benceno	id.	amarillo rojizo
	37 1,2-diamino-4,5-dimetil-benceno	2-amino-benzotiazol	amarillo
	38 1,2-diamino-4,5-dimetil-benceno	2-amino-bencimidazol	id.
10.	39 id.	2-amino-6-metil-benzotiazol	amarillo rojizo
	40 1,2-diamino-4-metoxi-benceno	2-amino-bencimidazol	amarillo
	41 id.	2-amino-6-metil-benzotiazol	id.
15.	42 id.	2-amino-6-etoxi-benzotiazol	id.
	43 1,2-diamino-4,5-dimetilbenceno	2-hidroxi-benzoxazol	id.
20.	44 1,2-diamino-4-metoxi-benceno	id.	id.



= 17 =

	I	II	III
45	1,2-diamino-4,5-dimetoxi-benceno	2-mercapto-5-nitro-benzimidazol	anaranjado
46	1,2-diamino-4,5-dimetoxi-benceno	2-mercapto-5-nitro-6-cloro-benzoxazol	pardo amarillento
5. 47	1,2-diamino-4-metoxi-benceno	2-mercapto-5,6-dimetoxi-benzimidazol	anaranjado amarillento
48	1,2-diamino-4,5-dimetoxi-benceno	"	anaranjado rojizo

10.

EJEMPLO 2.

15.

Se calientan a temperatura de 160° a 170°C, durante una hora, 5,54 partes de anhídrido de ácido 4-bromonaftálico en 80 volúmenes de dimetilformamida con 3,3 partes de 2-amino-benzotiazol y 8 partes de sosa, 4,3 partes de los cristales verdes que se obtienen después del enfriamiento se disuelven en 120 volúmenes de ácido acético glacial y se tratan, hirviendo en reflujo, con una solución de 3 partes de 3,4-diaminoanisol en 60 volúmenes de ácido acético glacial. Al cabo de 4 horas se deja enfriar. Cristalizar agujas de color



amarillo verdoso, que tñien el poliéster en tonos brillantes de amarillo verdoso, con excelentes propiedades de solidez a la luz y a la sublimación.

Receta tintórea

5. Se muele en húmedo 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 1, primer párrafo, con 2 partes de una solución acuosa al 50 % de la sal sódica del ácido dinaftilmotandisulfónico y se seca.
Este preparado colorante se agita con
10. 40 partes de una solución acuosa al 10 % de un producto de condensación a base de alcohol octadecílico y 20 moles de óxido de etileno, más 4 partes de una solución de ácido acético al 40 %. Diluyendo con agua, se prepara con esto un baño tintóreo de 4000 partes.
15. En este baño se introducen, a 50°,
100 partes de un tejido de fibra de poliéster, limpio, se aumenta la temperatura en el curso de media hora hasta 120-130° y se tñie una hora en recipiente cerrado a dicha temperatura. A continuación se enjuaga bien. Se
20. obtiene una tintura amarilloverdosa brillante, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.



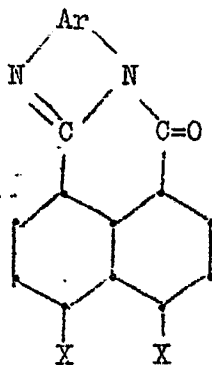
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 16658/66 del 21.11.66 y 14444/67 del 16.10.67,

5. existiendo en ellas unidad de invención.

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

10.

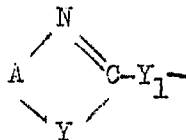


donde

15.

Ar significa un radical aromático, eventualmente substituído, y

una X significa un átomo de hidrógeno, mientras la otra significa un radical de la fórmula



en la que

5. A significa un radical aromático, eventualmente sustituido,

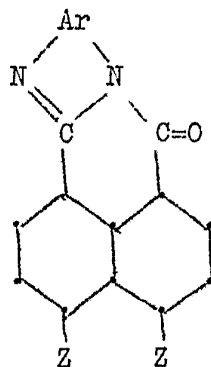
mientras que

Y e Y₁ significan un átomo de oxígeno o de azufre o grupos imínicos,

10. caracterizado por:

a) condensarse una perinona de la fórmula

15.



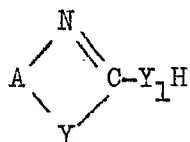
20. donde

= 21 =



una Z significa un átomo de halógeno o un grupo de ácido sulfónico, mientras la otra Z significa un átomo de hidrógeno, con un azol de la fórmula

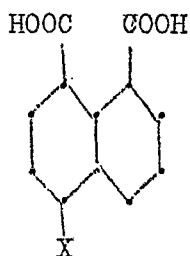
5.



o bien

b) condensarse un ácido naftálico de la fórmula

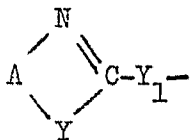
10.



15.

donde

X significa un grupo de la fórmula

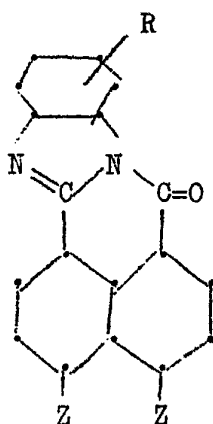




o su anhídrido, con una diamina aromática cuyos grupos amínicos se hallen en posición orto o peri unos respecto a otros.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de una perinona de la fórmula

5.



10.

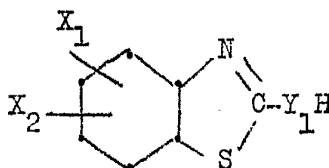
donde

R significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, fenílico o alcoílico, N-alquilamínico o N,N-dialquilamínico, mientras

Z tiene el significado que se le ha atribuido antes.

15.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse un azol de la fórmula





donde

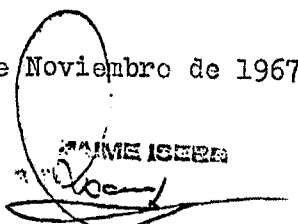
X_1 y X_2 significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por partirse de compuestos de las fórmulas indicadas en los que Y_1 significa un átomo de azufre.
5. Procedimiento para la preparación de colorantes perinónicos insolubles en agua.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Noviembre de 1967

p.a.


JAIME IZERRA

Firmado: JOSE RODRIGUEZ