

P - 36.797

Pos-12666 Sumitomo

347718

8 ENE. 1968

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION, en ESPAÑA por 20 años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.

entidad / ~~de nacionalidad~~ japonesa

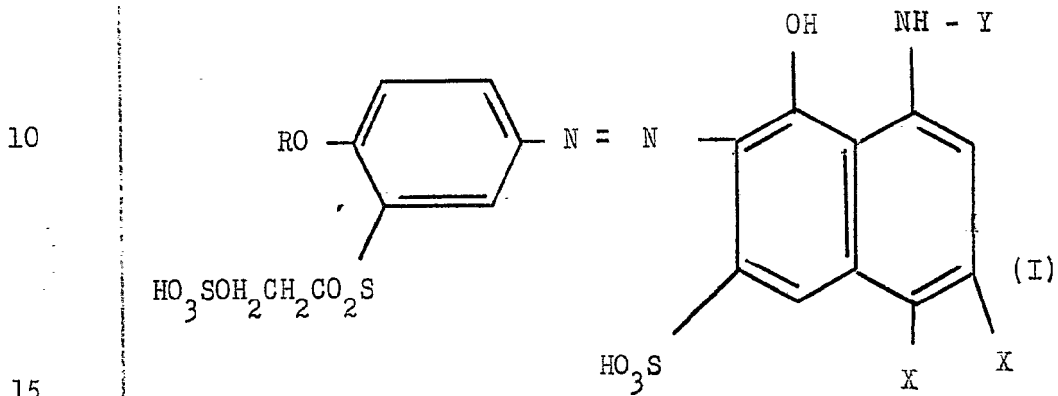
con domicilio en 15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka,
Japón

por: "METODO PARA PREPARAR COLORANTES REACTIVOS" (Clase
Internacional C09b)



La presente invención se refiere a nuevos colorantes reactivos, y a un método para teñir materiales de fibra, usando los mismos.

Más en particular, la invención se refiere a nuevos colorantes de color rojo azulado, representados por la fórmula:



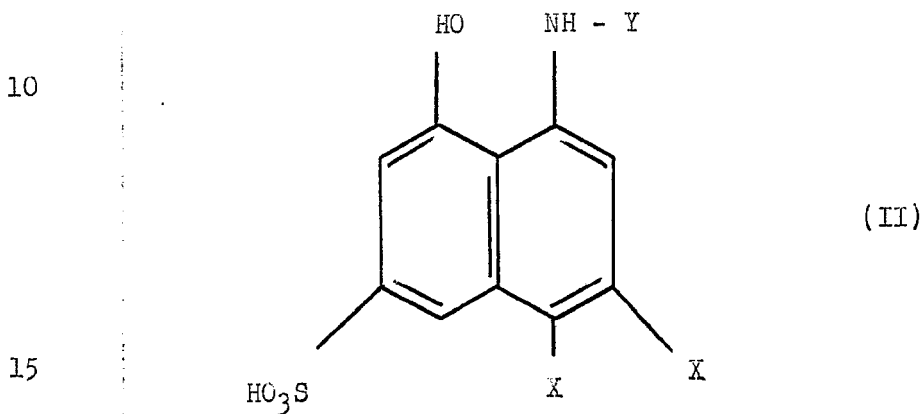
donde R es metilo o etilo; dos X son diferentes entre sí, y una de ellas representa un átomo de hidrógeno, mientras que la otra representa un grupo ácido sulfónico; e Y es un acetilo o cloroacetilo, o es un benzoílo o bencenosulfonilo, pudiendo tener el benzoílo y bencenosulfonilo un átomo de halógeno, o un alcoholo, en el núcleo.

Es bien sabido que los colorantes que tienen el grupo -SO₂CH₂CH₂OSO₃H, -SO₂CH=CH₂ ó -SO₂CH₂CH₂Cl se usan, como colorantes llamados reactivos, para la tinción de materiales de fibra.

Los autores de la presente invención examinaron la relación entre la estructura y propiedades de esta clase de colorantes, hallando que los colorantes re-



presentados por la anterior fórmula (I) no solo tienen excelente fijeza, sino que también destacan por su claridad de matiz. Los nuevos colorantes reactivos de la presente invención, representados por la anterior fórmula (I), se preparan diazotando 4-metoxi- o -etoxianilino-3-beta-hidroxi-etilsulfón, copulando el producto de diazotación con un ácido aminonaftolsulfónico, representado por la fórmula:



donde X e Y son según se han definido antes, y esterificando luego con ácido sulfúrico el grupo hidroxilo del grupo beta-hidroxi-etilsulfón; o diazotando primero el componente amínico antes mencionado en la forma de su éster de ácido sulfúrico, y copulando luego el producto de diazotación con dicho ácido aminonaftolsulfónico.

Los colorantes obtenidos según el presente método son adecuados para la tinción de diversos materiales, particularmente fibras naturales, o regeneradas de celulosa, tales como fibras de algodón, lino, rayón viscosa y fibras cortadas de viscosa, fibras que contienen hidróxilo, tales como fibras de poli(alcohol vinílico), y fibras que contienen nitrógeno, tales como lana y poli(amidas), y dan fibras teñidas que tienen un color rojo azula-



do claro sin igual.

La tinción usando los presentes colorantes se efectúa según un método de tinción por inmersión, estampado o impregnación, en presencia de un agente captador de ácido, como en el caso de los colorantes reactivos para fibras ordinarios. Como alternativa, la tinción se puede efectuar según un procedimiento en el que, después de estampar o impregnar, se efectúe un tratamiento de fijación con un agente captador de ácido.

Los presentes colorantes, por sí mismos, son compuestos nuevos, y los productos teñidos resultantes muestran una fijeza a la luz y fijeza en húmedo notablemente excelentes. Además, en el caso de los colorantes de la fórmula anterior en la que Y es un grupo benzenosulfónilo que tiene o no tiene átomos de halógeno o alcoholos, la fijeza a la ebullición con ácido es particularmente favorable.

Los siguientes ejemplos ilustran el método para preparar los nuevos colorantes de la presente invención, donde todas las partes y tantos por ciento son en peso, a no ser que se especifique otra cosa.

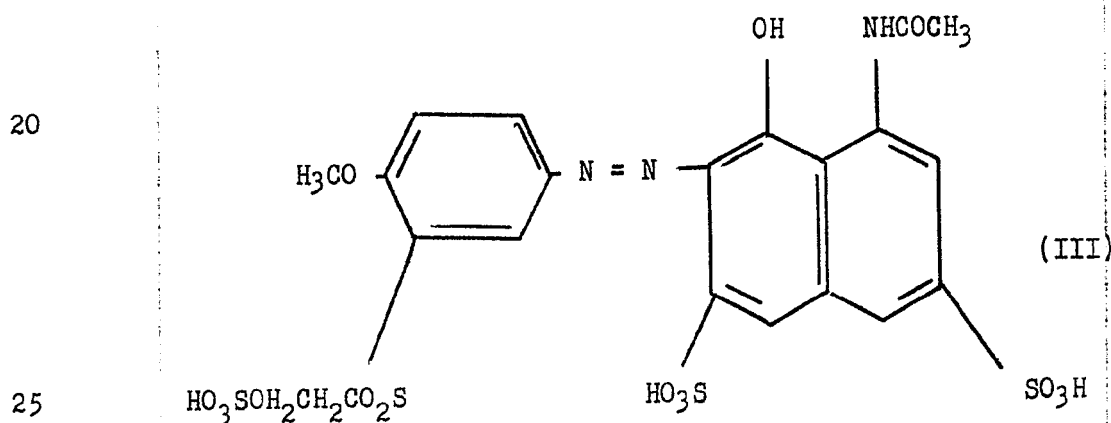
Ejemplo 1

Se añaden a, y se disuelven en 114 partes de ácido sulfúrico del 98%, a de 15 a 20°C, 23,1 partes de 4-metoxianilino-3-beta-hidroxietil-sulfón. Al cabo de 1 hora se carga la solución en 342 partes de agua helada, y los cristales depositados son separados por filtración. El sulfato resultante es añadido a 120 partes de agua de hielo. Se cargan en la mezcla 10 partes de



ácido clorhídrico, y luego es diazotada, con enfriamiento, añadiendo gota a gota una solución acuosa que contiene 6,35 partes de nitrito sódico.

5 Por otra parte, se disuelven 37,3 partes de ácido 1-acetilamino-8-naftol-3,6-disulfónico en 300 partes de agua, y la solución es ajustada a pH neutro, usando 5,3 partes de carbonato sódico. Se añade gota a gota a esta solución la solución diazoica obtenida antes, para efectuar la copulación. Durante esta reacción de copulación 10 se añaden aproximadamente 11 partes de bicarbonato sódico, para ajustar la solución a un pH de 6 a 7. Una vez completada la reacción, se añaden a la solución de reacción 110 partes de cloruro sódico, y la mezcla es sometida a filtración y secado, obteniéndose 55 partes de un colorante, en forma de polvo rojo oscuro, que tiene la fórmula estructural:



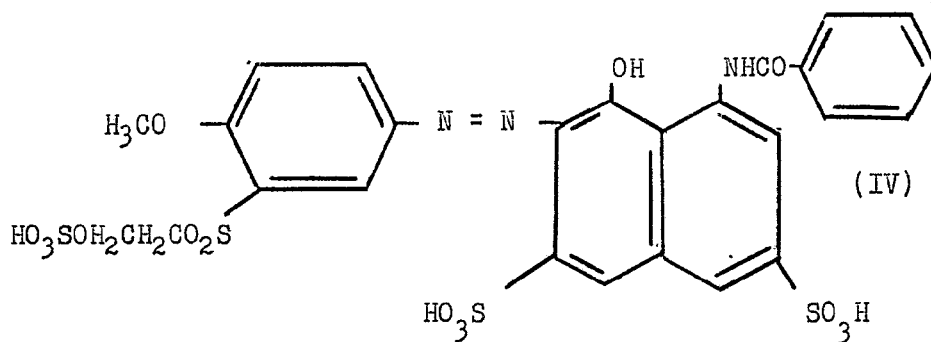
El colorante así obtenido puede teñir al algodón con un color rojo azulado profundo, sin igual, se-



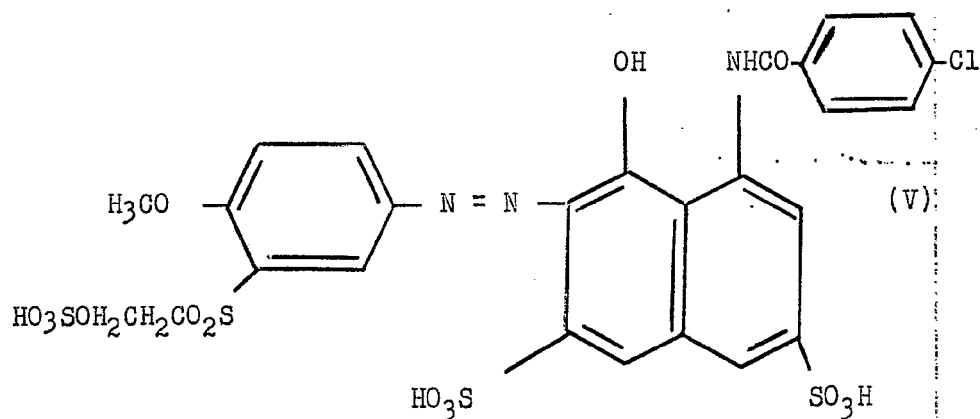
gún un procedimiento de tinción aplicado a un colorante reactivo usual, usando carbonato sódico como agente captador de ácido, y muestra una fijeza tan excelente como el grado 4 a 5, o más, tanto a la luz como al lavado.

5 Cuando el ácido 1-acetilamino-8-naftol-3,6-disulfónico es reemplazado por ácido 1-benzoilamino-8-naftol-3,6-disulfónico y ácido 1-(2'- y 4'-cloro)-benzoilamino-8-naftol-3,6-disulfónico, individualmente, se obtienen colorantes de las fórmulas estructurales que se muestran a continuación, que dan fibras teñidas con fijeza, que tienen un color rojo de tono azulado algo más fuerte que en el caso antes mencionado.

15



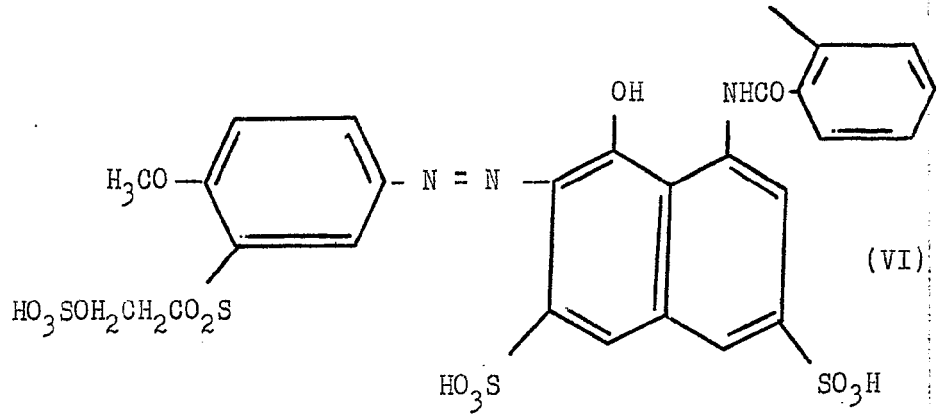
20



25



5

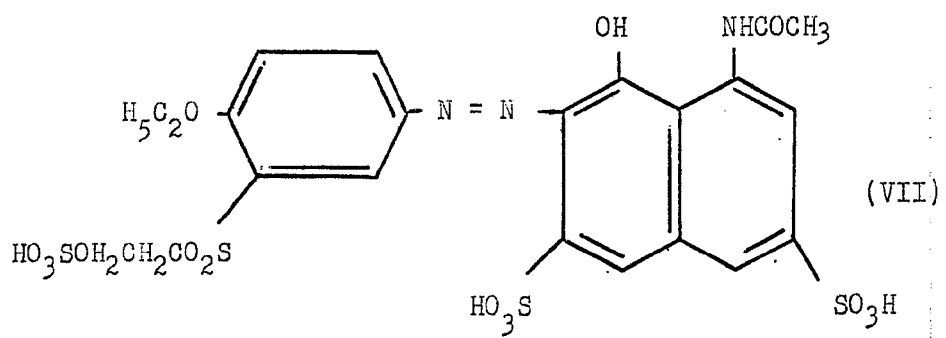


10

Además, cuando el 4-metoxianilino-3-beta-hidroxi-etilsulfón es reemplazado por 4-etoxianilino-3-beta-hidroxi-etilsulfón, se obtiene un colorante de la fórmula estructural que se muestra a continuación, que da una fibra teñida que tiene un color rojo azulado fijo, similar al mencionado antes.

15

20



Ejemplo 2

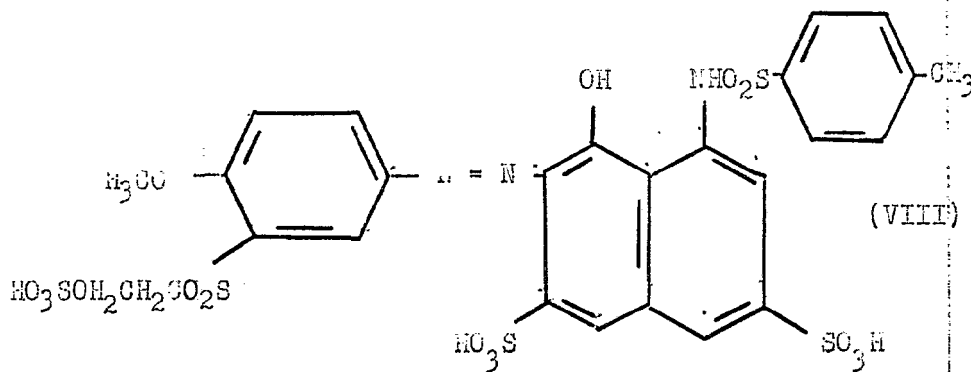
25

Se disuelven 23,1 partes de 4-metoxianilino-3-beta-hidroxi-etilsulfón en una solución que comprende 200 partes de agua de hielo y 10 partes de ácido clorhídrico. La solución es diazotada añadiendo gota a gota una solución acuosa que contiene 6,9 partes de nitrito sódico.

30



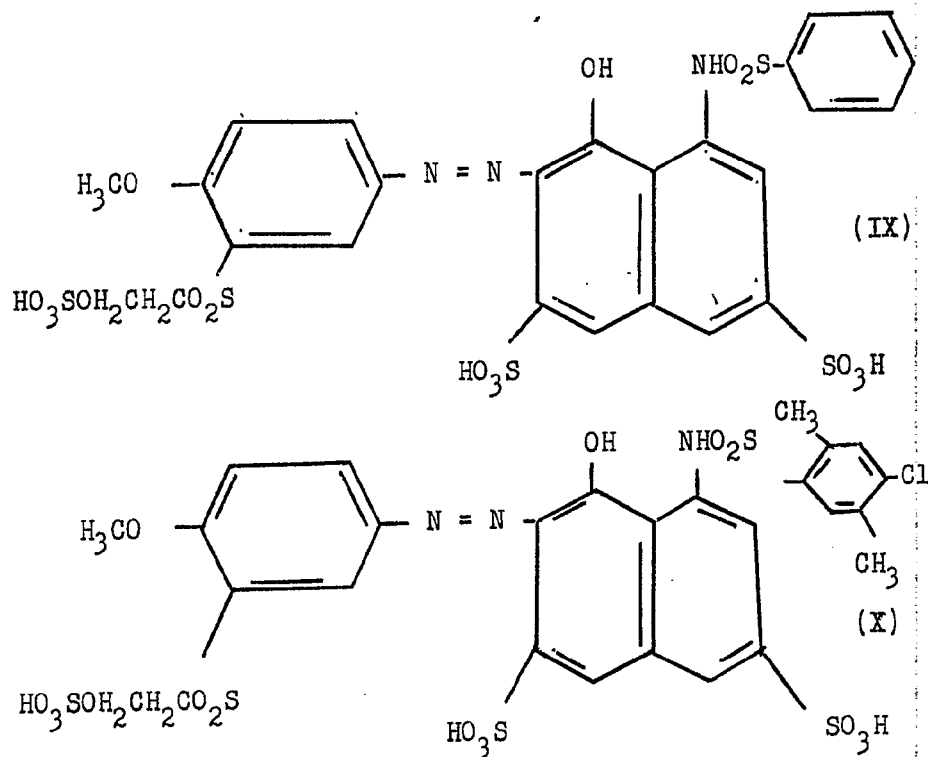
Por otra parte, se disuelven 49,4 partes de ácido 1-(4'-metil)-bencenosulfoamino-8-naftol-3,6-disulfónico usando 300 partes de agua y 15 partes de carbonato sódico. Se añade a esta solución la solución diazoico obtenido antes, con enfriamiento, para efectuar la copulación. Una vez completada la reacción se añaden 100 partes de cloruro sódico a la solución de reacción, y la mezcla es sometida a filtración y secado, para obtener un polvo. El polvo es añadido a y disuelto en 150 partes de ácido sulfúrico del 100%, a 20°C. Al cabo de 2 horas, la solución es cargada en 300 partes de agua helada. Se añaden a la solución 40 partes de cloruro potásico, y la mezcla es sometida a filtración. Se disuelve lo que resulta en 300 partes de agua, y la solución es neutralizada hasta pH de 6 a 7, por adición de carbonato potásico, y luego es cargada con 45 partes de cloruro potásico. Subsiguientemente se somete la mezcla a filtración y secado, obteniéndose 60 partes de un colorante, en forma de polvo rojo oscuro, que tiene la fórmula estructural:





El colorante así obtenido puede teñir al algodón con un color rojo azulado profundo sin igual, según un procedimiento de tinción aplicado a colorantes reactivos usuales, usando sosa cáustica como agente captador de ácido, y su fijeza a la luz, al lavado y a la ebullición con ácido son excelentes, mostrando un grado de 4 a 5 , o más.

Incluso cuando se usa ácido 1-bencenosulfoamino-8-naftol-3,6-disulfónico en vez del ácido 1-(4'-metil)-bencenosulfoamino-8-naftol-3,6-disulfónico, se obtiene un colorante (IX) del mismo matiz, mientras que con ácido 1-(4'-cloro-2',5'-dimetil)-bencenosulfoamino-8-naftol-3,6-disulfónico se obtiene un colorante (X) que tiene un color rojo, de aspecto azulado más fuerte que antes, y ambos colorantes muestran una fijeza tan excelente como antes.





Además, cuando se usa ácido 1-acetilamino-8-naftol-3,6-disulfónico, se obtiene un colorante idéntico al colorante (III) del ejemplo 1.

5

Ejemplo 3

10

Cuando se sintetizan colorantes según el procedimiento del ejemplo 1 ó 2, usando 4-metoxianilino-5-beta-hidroxietilsulfón y los componentes azoicos (A) que se muestran en la tabla siguiente, se obtienen colorantes capaces de dar al algodón colores fijos, de los matices representados por (B) en las tablas siguientes:

(A) Componente
azoico

(B) Matiz

1) Acido 1-acetilamino-8-naftol-4,6-disulfónico	Rojo azulado
2) Acido 1-benzoflamino-8-naftol-4,6-disulfónico	Color rojo más azulado que 1)
3) Acido 1-(2'-cloro)-benzoflamino-8-naftol-4,6-disulfónico	" " " " " "
4) Acido 1-(4'-cloro)-benzoflamino-8-naftol-4,6-disulfónico	" " " " " "
5) Acido 1-(4'-cloro-2',5'-dimetil)-benzoflamino-8-naftol-3,6-disulfónico	" " " " " "
6) Acido 1-(2',4'-dicloro)-benzoflamino-8-naftol-4,6-disulfónico	" " " " " "
7) Acido 1-(2',4'-dicloro)-benzoflamino-8-naftol-3,6-disulfónico	Color rojo más azulado que 6)
8) Acido 1-bencenosulfoamino-8-naftol-4,6-disulfónico	Rojo azulado similar a 2)
9) Acido 1-bencenosulfoamino-8-naftol-3,6-disulfónico	Color rojo más azulado que 8)
10) Acido 1-(4'-metil)-bencenosulfoamino-8-naftol-4,6-disulfónico	" " " " " "

8 ENE





(A) Compuesto azoico

(B) Matiz

- | | |
|--|-------------------------------|
| 11) Acido 1-(4'-cloro-2',5'-dimetil)-benceno-sulfoamino-8-naftol-4,6-disulfónico | Color rojo más azulado que 8) |
| 12) Acido 1-(4'-cloro-2',5'-dimetil)-benceno-sulfoamino-8-naftol-3,6-disulfónico | " " " " " |
| 13) Acido 1-cloroacetilamino-8-naftol-3,6-disulfónico | Color rojo más azulado que 2) |
| 14) Acido 1-cloroacetilamino-8-naftol-4,6-disulfónico | Rojo azulado similar a 2) |



La tinción de materiales fibrosos usando los colorantes según la presente invención, se puede aplicar a un amplio campo de procedimientos de tinción, tal como la tinción por inmersión, estampado y tinción por impregnación usuales. La tinción por inmersión de una fibra de celulosa se efectúa en un baño en el que se incorpora sal de Glauber o cloruro sódico, a temperatura relativamente baja, en presencia de un agente captador de ácido tal como fosfato sódico, sosa cáustica o carbonato sódico. La tinción por impregnación se efectúa aplicando una solución acuosa de colorante a la fibra, y luego, o simultáneamente, tratando con vapor de agua, o calentando la fibra en seco a una temperatura relativamente alta, por ejemplo de 70 a 180°C, en presencia de un agente captador de ácido tal como bicarbonato sódico, carbonato sódico, sosa cáustica o fosfato sódico. Como alternativa, la tinción por impregnación se puede efectuar de tal forma que una fibra, a la que se ha aplicado independientemente un colorante, sea impregnada en un baño que contiene un captador de ácido tal como los antes mencionados, a una temperatura relativamente alta, por ejemplo de 80 a 100°C. Así, el agente captador de ácido se puede añadir después de o simultáneamente con la aplicación del colorante. Además, la fibra puede ser hervida en un baño de agua que contenga gran cantidad una sal inorgánica, en vez de ser tratada con vapor de agua o calentada en seco. La estampación se efectúa, estampando sobre una fibra una pasta que contiene un colorante y un agente captador de ácido tal como los antes mencionados, y tratando luego con vapor de agua, o calentando en seco



5 la fibra , a de 70 a 180°C, o tratando térmicamente, en un baño que contiene un agente captador de ácido tal como los antes mencionados, una fibra que ha sido estampada con una pasta que solo contiene un colorante, o volviendo a
10 estampar a dicha fibra estampada con una pasta que contiene el agente captador de ácido, y tratando luego con vapor de agua, o calentando en seco la fibra. En el caso anterior, también se puede efectuar un estampado con reserva, usando un ácido adecuado, y un estampado con mordiente, usando un agente reductor adecuado.

15 La tinción por inmersión de una fibra amínica se efectúa en un baño neutro o ácido usual. Sin embargo, es deseable usar un agente tensoactivo catiónico adecuado, y que después del agotamiento del colorante el baño de tinción sea neutralizado con un álcali débil, tal como amoniaco o hexametiléntetramina, y continuar la tinción.

20 El colorante que no se haya fijado sobre la fibra se puede eliminar fácilmente, por enjabonamiento o lavado con agua efectuado tras la tinción.

25 A continuación se ilustrará el procedimiento de tinción usando los colorantes de la presente invención, con referencia a ejemplos, en los que todas las partes y tantos por ciento son en peso, a no ser que se especifique otra cosa.

Ejemplo 4

30 Se disuelven en 200 partes de agua 0,3 partes del colorante representado por la fórmula (III), preparado según el ejemplo 1. Se añaden a la solución 10 partes,

28-12-67



5 de sal de Glauber, o cloruro sódico. Se cargan en la mezcla 10 partes de algodón, y se calienta a 60°C. Se añaden a la mezcla 2 partes de fosfato sódico cristalino, o 0,2 partes de una solución de sosa cáustica de 40°Bé, y 1 parte de carbonato sódico, y se efectúa la tinción a dicha temperatura durante 1 hora. Subsiguientemente, el algodón es sometido a lavado con agua y enjabonamiento, obteniéndose un producto teñido que tiene un color rojo azulado claro, fijo a la luz y al lavado.

10 Ejemplo 5

Se disuelven 2 partes del colorante representado por la fórmula (VII), preparado según el ejemplo 1, 10 partes de urea, y 2 partes de bicarbonato sódico, en 100 partes de agua a menos de 20°C, formando una solución. Se impregna en dicha solución un paño de algodón, que se seca previamente, y luego es tratado con vapor de agua a de 100 a 103°C, durante de 7 a 10 min. Subsiguientemente, el paño de algodón es sometido a lavado con agua y enjabonamiento, obteniéndose un producto teñido que tiene un color rojo azulado, fijo a la luz y al lavado.

20 Ejemplo 6

Se disuelven 2 partes del colorante representado por la fórmula (IX), preparado según el ejemplo 2, 3 partes de bicarbonato sódico, y 5 partes de urea, en 100 partes de agua a menos de 20°C, formando una solución. Se impregna en dicha solución un paño de algodón, que se seca previamente, y luego es tratado térmicamente a 140°C durante 2 min. Subsiguientemente, el paño de algodón

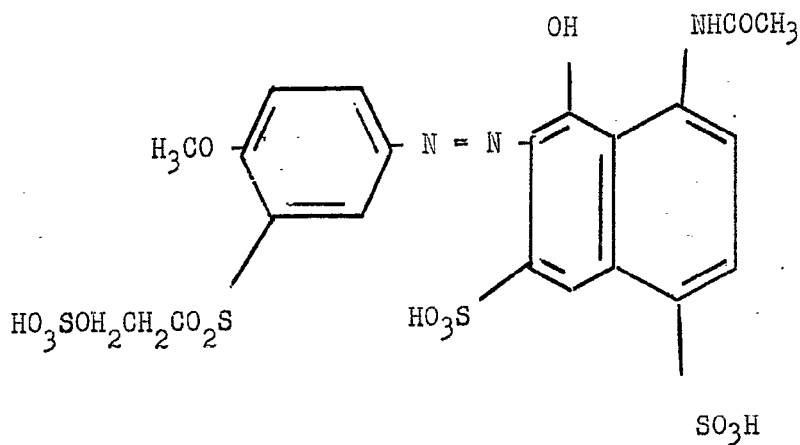


es sometido a lavado con agua y enjabonamiento obteniéndose un producto teñido que tiene un color rojo claro fijo a la luz y al lavado.

Ejemplo 7

5 Se disuelven 2 partes del colorante representado por la fórmula (VIII), preparado según el ejemplo 2, 1 parte de fosfato sódico terciario cristalino, y 1 parte de sosa cáustica de 40°Bé, en 100 partes de
10 agua, formando una solución. Se impregna en dicha solución un paño de algodón que es recogido como tal y se le deja repósar a 40°C durante 10 horas. Subsiguientemente, el paño de algodón es sometido a lavado con agua y enjabonamiento, obteniéndose un producto teñido que
15 tiene un color rojo claro, fijo a la luz y al lavado.

Ejemplo 8



25

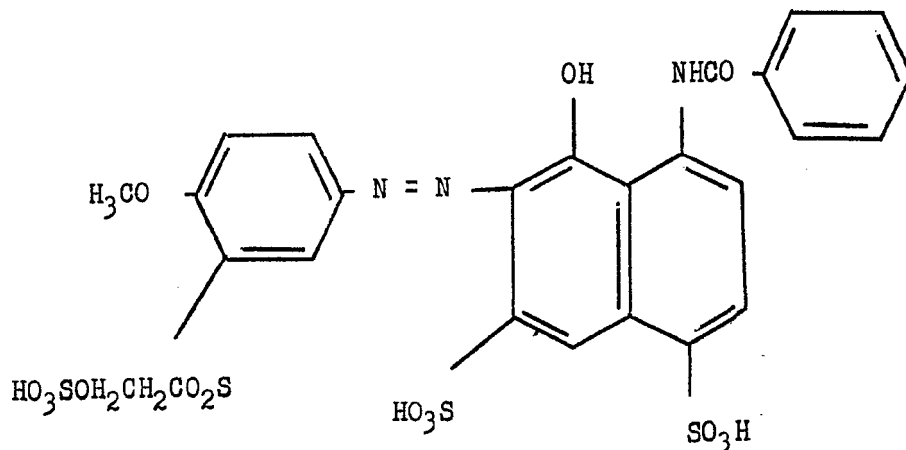
Se disuelven 2 partes del colorante representado por la anterior fórmula estructural, obtenido según el ejemplo 3-1), en 100 partes de agua, formando una solución. Se impregna en dicha solución un paño de
30

28-12-67



algodón, que es secado previamente, vuelto a impregnar en una solución de 20 partes de cloruro sódico y 2 partes de sosacáustica en 100 partes de agua, y luego es tratado con vapor de agua a de 100 a 103°C, durante de 20 a 30 seg. Subsiguientemente, el paño de algodón es sometido a lavado con agua y enjabonamiento, obteniéndose un producto teñido que tiene un color rojo claro, fijo a la luz y al lavado.

Ejemplo 9



Se disuelven 2 partes del colorante representado por la anterior fórmula estructural, obtenido según el ejemplo 3-2), en 100 partes de agua, formando una solución. Se impregna en dicha solución un paño de algodón, que es secado previamente y luego es sumergido a 90°C, durante 3 seg, en una solución de 20 partes de carbonato sódico, 10 partes de cloruro sódico y 7 partes de sosa cáustica de 40°Bé, en 100 partes de agua. Subsiguientemente, el paño de algodón es sometido a lavado con agua y enjabonamiento, obteniéndose un producto

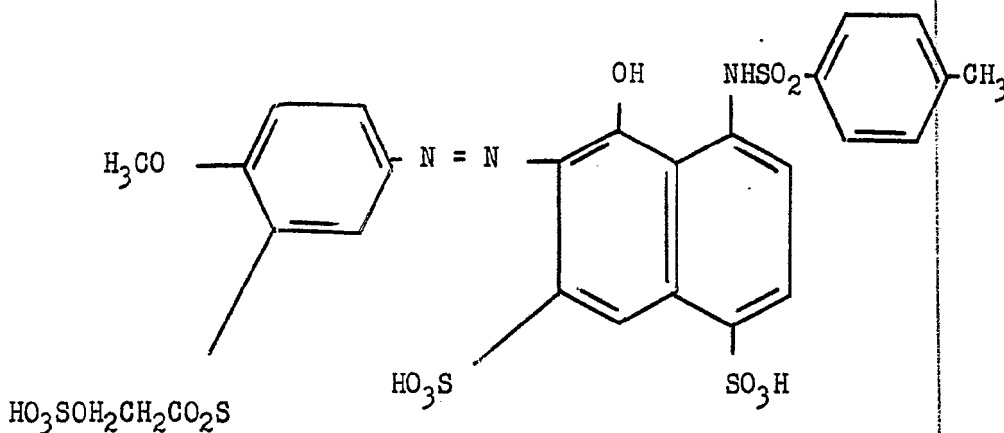


teñido que tiene un color azulado claro, fijo a la luz y al lavado.

Ejemplo 10

5 Se disuelven en 30 partes de agua caliente 0,5 partes del colorante representado por la fórmula (IV), obtenido según el ejemplo 1, y 5 partes de urea. Se añaden a la solución 45 partes de una parta de alginato sódico, y luego se ajusta a 100 partes la cantidad total de mezcla, usando agua o pasta de alginato sódico, formando una pasta. Con esta pasta se estampa un paño de algodón, que es secado previamente y luego es sumergido a 95°C, durante 10 seg, en 100 partes de una solución de 10 partes de cloruro sódico, 15 partes de carbonato sódico, 5 partes de carbonato potásico, 5 partes de sosa cáustica de 40°Bé, y 1 parte de silicato sódico, en agua. Subsiguientemente, el paño de algodón es sometido a lavado con agua y enjabonamiento, obteniéndose un producto teñido que tiene un color rojo azulado claro, fijo a la luz y al lavado.

Ejemplo 11



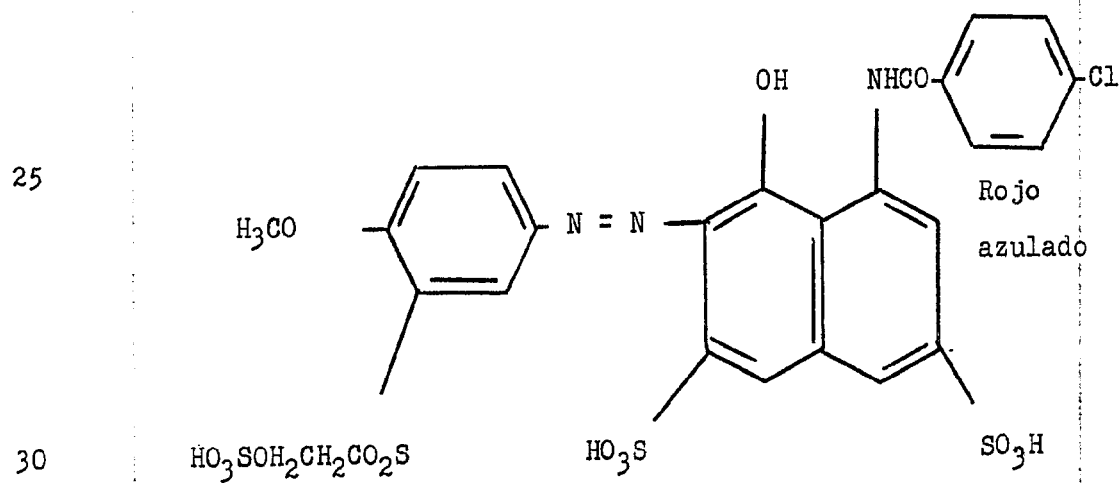
30 Se disuelven en 300 partes de agua 0,2 partes



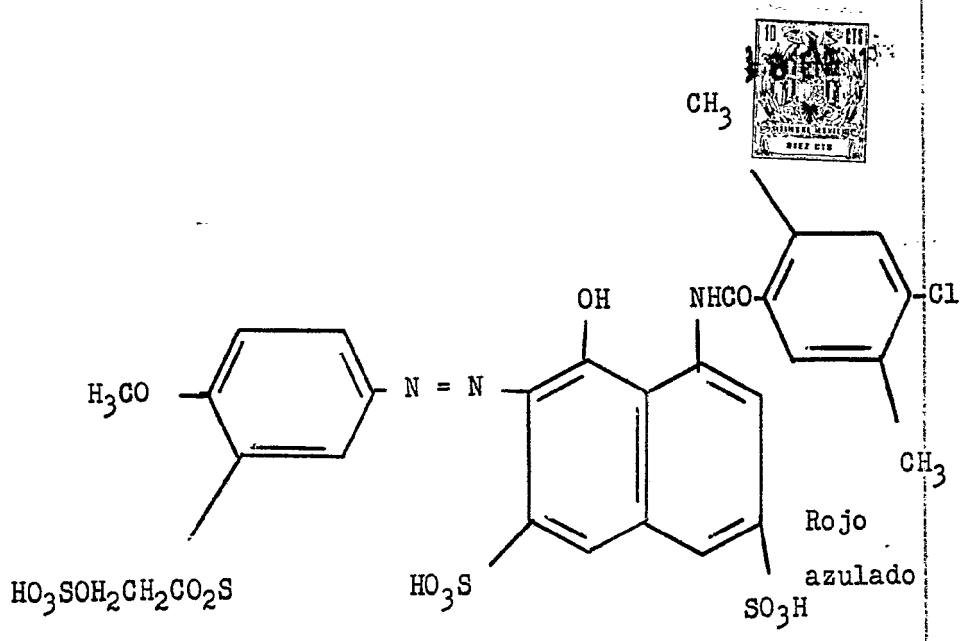
5 del colorante representado por la anterior fórmula es-
structural, obtenido según el ejemplo 3-10). Se añaden
a la solución de colorante 3 partes de ácido acético,
y se sumergen en la solución 10 partes de lana. La tin-
ción de la lana se inicia a 50°C, y es continuada duran-
te 1 hora, mientras se aumenta la temperatura, hasta de
90 a 100°C. Después se neutraliza la solución de coloran-
te, por adición de amoniaco o hexametiléntetramina, y
se sigue continuando la tinción durante aproximadamente
10 30 min. Subsiguientemente, la lana es sometida a lavado
con agua y enjabonamiento, obteniéndose un producto te-
ñido que tiene un color rojo azulado, fijo a la luz y al
lavado.

15 Ejemplo 12

Se aplican los procedimientos de los ejem-
plos 4 a 11 a los colorantes representados por las
fórmulas estructurales que se muestran a continuación,
preparados según los ejemplos 1 y 3, obteniéndose pro-
ductos teñidos que tienen los matices claros indicados
20 a continuación.

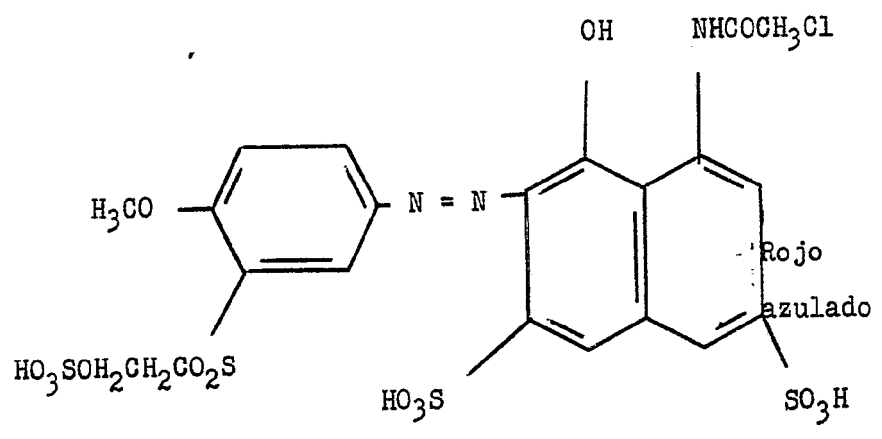


5



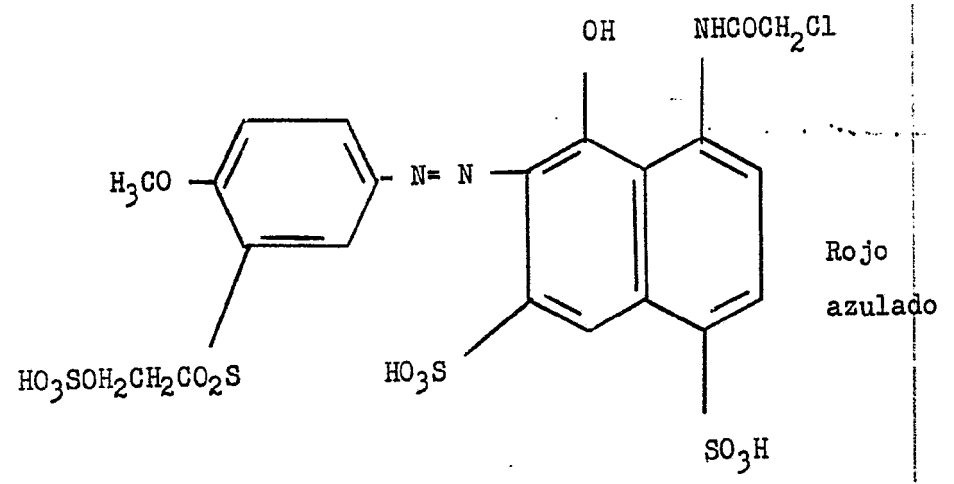
10

15



20

25



30

28-12-67



21 046

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Japón el día 13 de abril de 1967, bajo el N° 23.838/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

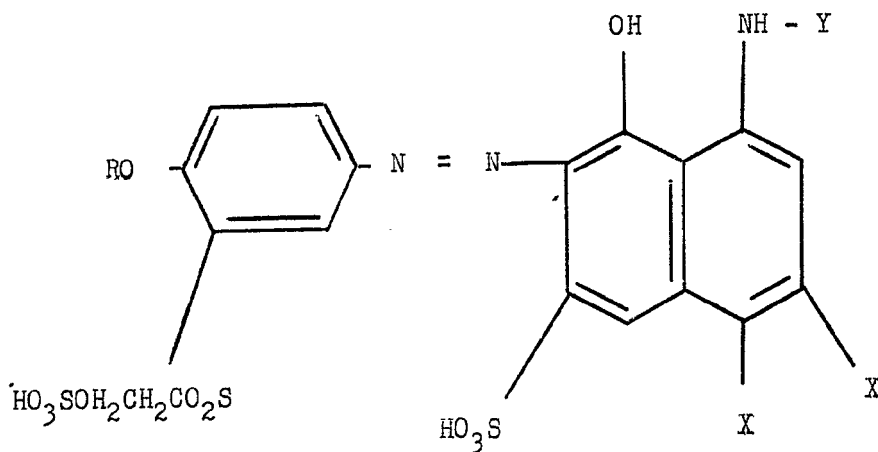
- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Método para preparar colorantes reactivos representados por la fórmula:

15



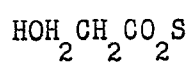
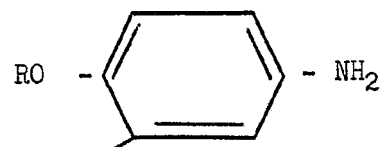
20

donde R es metilo o etilo; dos X son diferentes entre sí, y representan individualmente un átomo de hidrógeno o un grupo ácido sulfónico; e Y representa un grupo acetilo o cloroacetilo, o benzoílo o bencenosulfonilo, pudiendo tener el benzoílo y bencenosulfonilo átomos de halógeno y alcoholos en los núcleos; el cual método comprende diazotar un derivado de anilina, representado por la fórmula:

30



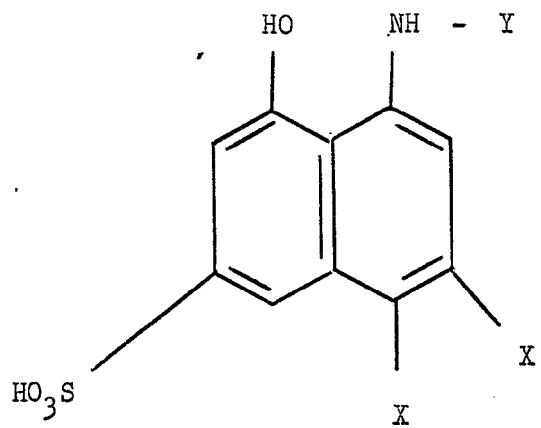
5



10

donde R tiene el mismo significado antes mencionado; co-
pular el producto de diazotación con un ácido amino-naftol
sulfónico representado por la fórmula:

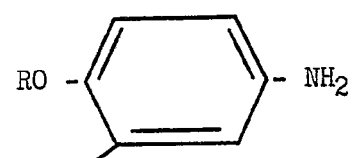
15



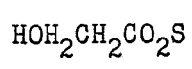
20

donde las X e Y tienen los mismos significados antes men-
cionados; y esterificar luego, con ácido sulfurico, el
grupo hidroxilo del grupo beta-hidroxi-etilsulfón; o
diazotar un derivado de anilina representado por la fór-
mula:

25

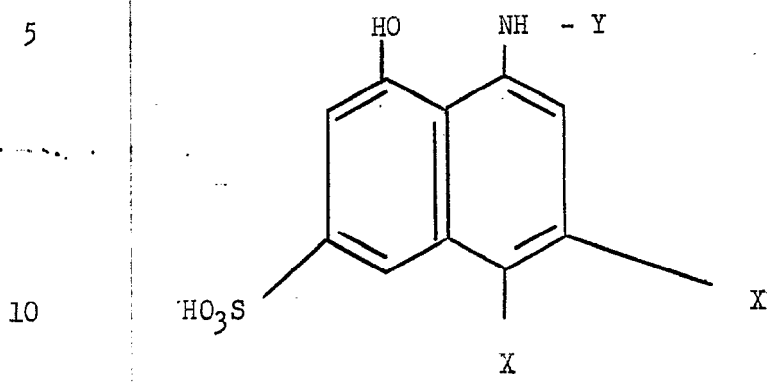


30





donde R tiene el mismo significado antes mencionado en la forma de su éster de ácido sulfúrico y copular luego el compuesto de diazonio resultante, son un ácido aminonaftolsulfónico representado por la fórmula:



donde las X e Y tienen los mismos significados antes mencionados.

15

2.- Método para teñir un material de fibra orgánico, que comprende poner en contacto el material reactivo preparado por el método de la reivindicación 1, con un material de fibra orgánico que contiene grupos hidróxilo.

20

3.- Método para teñir un material de fibra orgánico, que comprende poner en contacto el colorante reactivo preparado por el método de la reivindicación 1, con un material de fibra orgánico que contiene nitrógeno.

25

4.- Método para preparar colorantes reactivos.

21



Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas
escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 21 DIC. 1968

P.A.

Alber

28.12.68

fb.

- 24 -