

354 72 9

PATENTE DE INVENCION

Case 2699/a

1050/Dr.Po/EA.

Memoria Descriptiva

sobre:



"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES
REACTIVOS SOLUBLES EN AGUA CON CONTENIDO EN
COBRE"

- - - - -

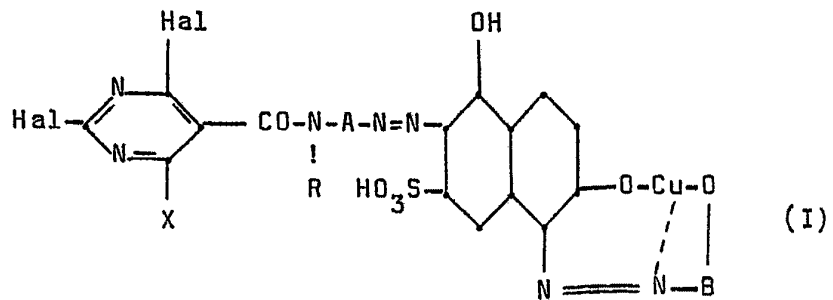
Solicitante:

SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en
Basilea, Suiza.

- - - - -

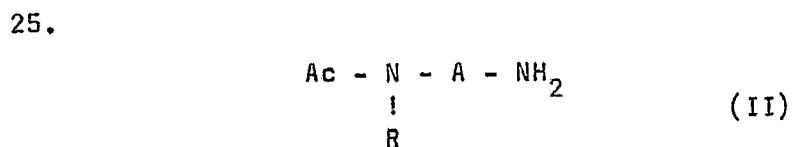
El objeto de la presente invención es un
procedimiento para la obtención de colorantes reac
tivos solubles en agua, con contenido en cobre, de
fórmula general:

16 JUN 1966



10. en la que A significa un resto de benceno eventual-
mente sustituido o un resto difenilo, defenilamino,
estilbena o naftaleno que contenga grupos de ácido
sulfónico y que puede estar eventualmente sustitui-
do, B significa un resto aromático que contiene gru-
pos de ácido sulfónico, eventualmente sustituido,
15. preferentemente un resto de la serie bencénica o
naftalénica, R significa hidrógeno o un resto de hi-
drocarburo de bajo peso molecular, Hal un átomo de
halógeno y X hidrógeno, metilo, clorometilo o diclo-
rometilo, conteniendo la molécula de colorante 4
20. grupos de ácido sulfónico como mínimo y estando el
grupo -Cu-O- en posición orto con respecto a -N=N-.

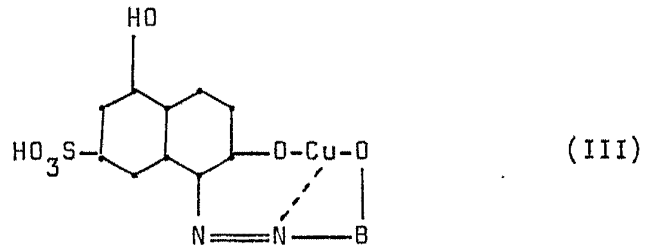
El procedimiento de la presente invención
se caracteriza porque comprende la copulación del
compuesto diazoico de una amina de fórmula general:



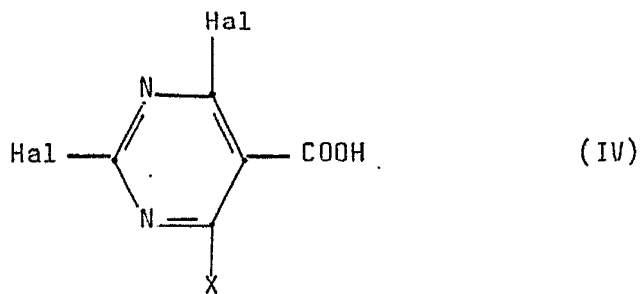
30. en la que Ac significa un resto acilo y A y R se de-
finen como anteriormente, con un colorante que con-

16 JUN 1966

ticne cobre, de fórmula general:



10. en la que B se define como anteriormente, desprendiendo el grupo acilo y haciendo reaccionar el compuesto aminodisazoico resultante con un derivado funcional de ácido orgánico de fórmula general:



20.

en la que Hal y X se definen como anteriormente, seleccionándose las materias iniciales de modo que el colorante final comprenda como mínimo 4 grupos de ácido sulfónico.

25.

Los compuestos de diamina que constituyen la base de los compuestos diazoicos de fórmula (II) puede ser por ejemplo: 1,3- y 1,4-diaminobenceno, 1,3-diamino-4-clorobenceno, -4-metilbenceno, -4-etilbenceno, -4-metoxibenceno ó -4-etoxibenceno, 1,4-

30.

-diamino-2-clorobenceno, -2-metilbenceno, -2-etil-



- benceno, -2-metoxibenceno ó -2-etoxibenceno, ácido 1,3-diaminobenceno-4-sulfónico, ácido 1,4-diaminobenceno-2-sulfónico, ácido 2,6-diaminonaftaleno-4,8-disulfónico, ácido 4,4'-diamino-1,1'-difenilo-3-sulfónico, ácido 4,4'-diamino-2,2'-dimetil- ó -2,2'-dicloro- ó -2,2'-dimetoxi-1,1'-difenilo-5-sulfónico, ácido 4,4'-diamino-1,1'-difenilamino-2-sulfónico, ácido 4,4'-diaminoestilbena-2,2'-disulfónico.
- 5.

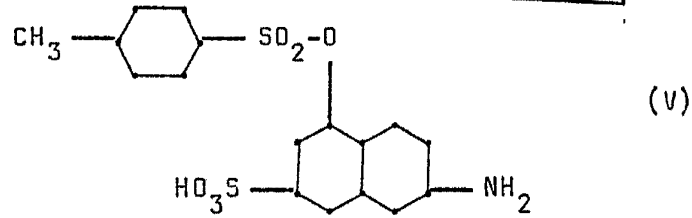
- Como restos de acilo en la fórmula II se toman preferentemente en cuenta los restos acético, propionilo, butirilo, etoxicarbonilo o metoxicarbonilo.
- 10.

- Entre los ácidos orgánicos de fórmula (IV) mencionaremos por ejemplo, los siguientes: ácido 2,4-dibromo- ó 2,4-dicloropirimidina-5-carboxílico, 2,4-dibromo- ó 2,4-dicloro-6-metilo- ó -6-clorometilo- ó -6-diclorometilopirimidina-5-carboxílico.
- 15.

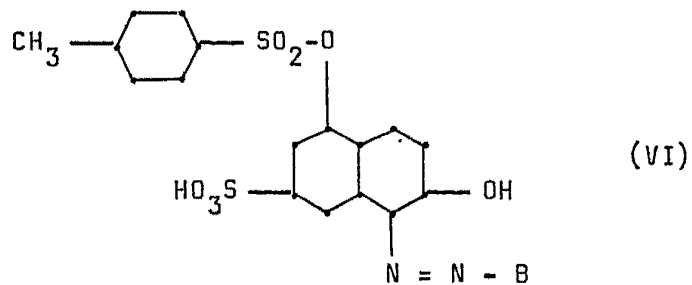
- Derivados funcionales apropiados de los ácidos orgánicos de fórmula (IV) son por ejemplo, los halogenuros, preferentemente los bromuros y cloruros, así como los anhídridos.
- 20.

- El colorante con contenido en cobre de fórmula (III) puede obtenerse de la siguiente manera: Se copula el compuesto diazoico de una amina de fórmula $R-NH_2$, en medio ácido, con un componente de copulación de fórmula:
- 25.

16 JUN 1959



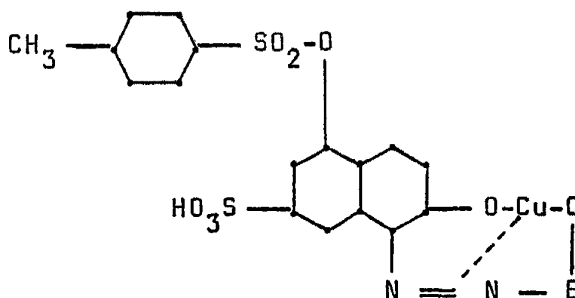
En el colorante monoazoico así obtenido se intercambia el grupo amino primario por el grupo hidroxilo, por ejemplo, mediante un tratamiento con ácido nitroso a 10 - 50°C (compárese con la patente suiza nº 278.942 y 281.980 - 987), el colorante de fórmula:



obtenido se somete a oxidación en presencia de sales de cobre por ejemplo, procediendo según la patente alemana nº 807.289. El colorante de complejo cúprico de fórmula:

25.

16 JUN 1969



- se hidroliza obteniéndose así el colorante de fórmula (III). Entre las aminas $B-NH_2$ que se emplean para obtener los colorantes de fórmula (III) cabe destacar las siguientes: ácido 1-aminobenceno-3- y -4-sulfónico, ácido 1-amino-4-metilo, -4-etilo, -4-isopropilo-, -4-isopropilo-, -4-terc-butil- ó -4-terc-octilbenceno-3-sulfónico, ácido 1-aminonaftaleno-4-, -5-, -6-, -7- y -8-sulfónico, -5,7-, -4,8-, -4,6-, -4,7-disulfónico, así como -4,6,8-trisulfónico, ácido 2-aminonaftaleno-5-, -6- y -7-sulfónico, -4,8-, -5,7- y -6,8-disulfónico y -4,6,8-trisulfónico.

- Para la fabricación de colorantes de fórmula (III), en lugar de la amina $B-NH_2$ puede también emplearse aminas que, en posición orto con respecto al grupo amino, llevan un grupo sulfónico que durante la oxidación cúprica puede sustituirse por $-OH$ ó $-O-Cu-$. Tales aminas son por ejemplo, ácido 1-aminobenceno-2,4- y -2,5-disulfónico, ácido 2-aminonaftaleno-1,5-disulfónico, ácido 1-aminonaftaleno-2,4,6-, -2,4,7-, -2,4,8- ó -2,5,7-trisulfónico.

- La copulación de los compuestos diazoicos



de las aminas de fórmula (II) con los componentes de copulación de fórmula (III) se lleva a cabo convenientemente en medio ligeramente ácido hasta alcalino, por ejemplo, con un pH de 6 hasta 9 y a temperaturas de 0° hasta 25°C, de preferencia de 0° hasta 10°C.

5. Empleando un componente diazoico de fórmula (II) se elimina el grupo acilo. Se trabaja convenientemente en medio alcalino, por ejemplo, en una solución al 2 hasta 10%, preferentemente al 3 hasta 5%, de hidróxido sódico o hidróxido potásico, a temperaturas de 80°C hasta la temperatura de ebullición de la solución, preferentemente a 90° - 95°C. Bajo estas condiciones, es decir en condiciones alcalinas, no se elimina el cobre del colorante.

10. La reacción del grupo amino con los derivados funcionales de los ácidos carboxílicos de fórmula (IV) se realiza de conveniencia en medio acuoso. El derivado funcional de un ácido orgánico de fórmula (IV) puede emplearse como tal bajo forma concentrada o disuelto en un disolvente orgánico. Como disolventes son particularmente indicados acetona, benceno, clorobenceno y tolueno.

15. La temperatura de reacción puede variar por ejemplo, entre aproximadamente 0° y 25°C. La reacción se efectúa de preferencia en medio ligeramente alcalino, neutro hasta ligeramente ácido. Para neutralizar el hidrácido equivalente resultante, a la disolución de reacción puede añadirse, al comienzo, un medio aceptor de ácido, por ejemplo, ace

20.
25.
30.



- tato sódico o bien durante la reacción se pueden añadir pequeñas cantidades de carbonato sódico o carbonato de potasio en forma sólida, pulverulenta o bajo forma de una disolución acuosa concentrada. Co
5. mo medios de neutralización son también indicados las disoluciones acuosas de hidróxido sódico o hidróxido potásico. La adición de pequeñas cantidades de un producto humectante o emulsionante a la mezcla de reacción puede acelerar la transformación.
10. Después de la reacción química con el derivado funcional de un ácido orgánico de fórmula (IV), los colorantes pueden separarse por uno de los métodos antes citados.

- Puesto que los nuevos colorantes son alta
15. mente reactivos, es conveniente añadirles sales tampón o mezclas tampón que mantengan el pH cerca de la neutralidad, por ejemplo, una mezcla tampón de fosfato, esto es, para aumentar también su resisten
20. cía al almacenamiento bajo forma de polvo seco o en soluciones de fulardado o pastas de estampación.

- Respecto a los correspondientes colorantes de las patentes francesas nº 1.247.660 y 1.266.733, obtenidos mediante un colorante con un grupo amino acilable y el cloruro de ácido 2,6-dihalopirimidina-
25. -4-carboxílico, los nuevos colorantes tienen la ventaja de fijarse en frío, es decir que ya se unen químicamente con la fibra a la temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada, por ejemplo, a 20° hasta 40°C, además los nuevos colorantes
30. proporcionan tinturas sólidas al calor. Los nuevos



- colorantes reactivos cúpricos son poco sensibles a las sales y poseen una buena solubilidad en agua de modo que después de la fijación, las partículas no fijadas químicamente pueden eliminarse fácilmente mediante lavado. Por ello los colorantes de la invención son muy indicados para la tintura de cuero, para la tintura, el fulardado o la estampación de lana, seda, fibras poliamídicas sintéticas, así como fibras de celulosa natural o regenerada, particularmente por el procedimiento por agotamiento.
5. mediante lavado. Por ello los colorantes de la invención son muy indicados para la tintura de cuero, para la tintura, el fulardado o la estampación de lana, seda, fibras poliamídicas sintéticas, así como fibras de celulosa natural o regenerada, particularmente por el procedimiento por agotamiento.
10. mente por el procedimiento por agotamiento.

- El fulardado y las estampaciones sobre fibras celulósicas así obtenidas, que se someten a un tratamiento alcalino posterior en caso de eventuales aumentos de temperatura y al jabonado, poseen buenas solidez a la luz y a la humedad, por ejemplo, solidez al agua, al lavado, solidez al sudor ácido y alcalino, solidez al frote, a los álcalis, solidez a la sobretintura acidulada con ácido acético. Son también sólidos a la limpieza en seco y resistentes a los aprestos inarrugables y a las influencias hidrolíticas ácidas y alcalinas.
15. buenas solidez a la luz y a la humedad, por ejemplo, solidez al agua, al lavado, solidez al sudor ácido y alcalino, solidez al frote, a los álcalis, solidez a la sobretintura acidulada con ácido acético. Son también sólidos a la limpieza en seco y resistentes a los aprestos inarrugables y a las influencias hidrolíticas ácidas y alcalinas.
20. resistentes a los aprestos inarrugables y a las influencias hidrolíticas ácidas y alcalinas.

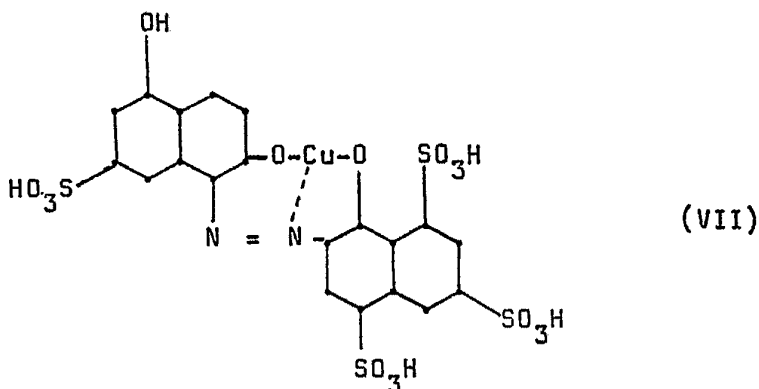
- Las tinturas sobre lana y fibras sintéticas de poliamida poseen - particularmente si se someten a un tratamiento ulterior en condiciones ligeramente alcalinas - buenas solidez a la luz, al agua, al lavado, al batanado, al sudor, al azufre, al frote, al agua clorada de las piscinas y a la limpieza en seco y poseen una buena resistencia a los ácidos débiles, como puede ser el ácido acético, y a la hidrólisis ácida.
25. ramente alcalinas - buenas solidez a la luz, al agua, al lavado, al batanado, al sudor, al azufre, al frote, al agua clorada de las piscinas y a la limpieza en seco y poseen una buena resistencia a los ácidos débiles, como puede ser el ácido acético, y a la hidrólisis ácida.
30. co, y a la hidrólisis ácida.



En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso, los porcentajes en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.

5. EJEMPLO

80 partes de la sal tetrasódica del colorante de fórmula



- se disuelven en 500 partes de agua a 70° y se enfría la disolución a 10°. A esta temperatura se añe
20. de el compuesto diazónico de 23 partes del ácido 1-amino-3-acetilaminobenceno-6-sulfónico y se agita, a un pH de 8-9 hasta que la copulación quede concluida, lo que se produce en pocas horas. La disolución de copulación se adiciona a 165 partes de una disolución al 30% de hidróxido sódico y se agita durante
25. 2-3 horas a una temperatura de 90 - 95°. Transcurrido este tiempo, la eliminación del grupo acetilo ha quedado concluida. Mediante una adición de ácido clorhídrico se ajusta el pH de la mezcla de reacción
30. a 6, el compuesto aminodisazoico se separa mediante



una sal, se filtra y se lava con una disolución de cloruro sódico.

La pasta se disuelve en 600 partes de agua y se enfría a 5°. Bajo agitación se añaden a la disolución de colorantes en dos horas, 21 partes del cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidina-5-carboxílico (la adición se efectúa gota a gota) a una temperatura de 5 a 10°. Durante la condensación, el pH se mantiene constante a 5 - 6 mediante adición gota a gota de una disolución diluida de carbonato sódico. El colorante se lleva a precipitación mediante adición de acetona, se filtra, se lava con una disolución compuesta de 40 partes de fosfato monosódico, 6 partes de fosfato disódico y 125 partes de agua y sometido a secado a 40°. El colorante tiene la forma de un polvo oscuro que se disuelve en el agua proporcionando un color azul y que tiñe el algodón en tonos azulmarinos.

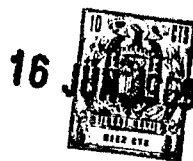
Colorantes con propiedades semejantes se obtienen si en lugar del compuesto diazoico del ácido 1-amino-3-acetilaminobenceno-6-sulfónico se utiliza el compuesto diazoico del ácido 1-amino-4-acetilaminobenceno-2-sulfónico, 1-amino-3-acetilaminobenceno y 1-amino-4-acetilaminobenceno.

25.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio

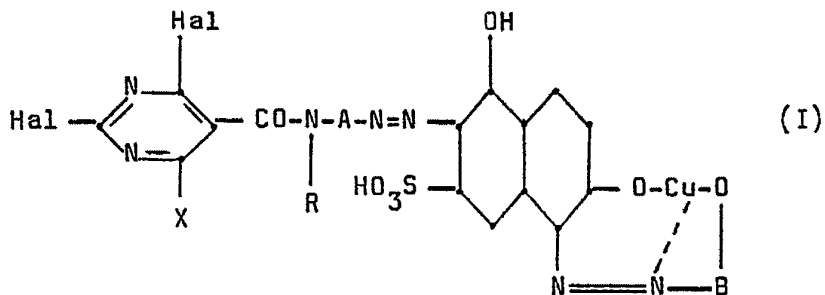
30.



5. fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Suiza, con fecha y número siguientes: 8 de junio de 1967, nº 8133/67; acogiéndose por lo tanto a los be neficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDI-
10. MIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES REACTIVOS SO LUBLES EN AGUA CON CONTENIDO EN COBRE"; caracterizán dose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos solubles en agua con contenido en cobre, de fórmula general:

15.

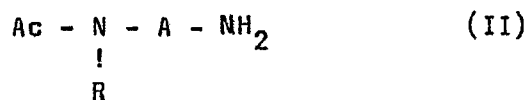


25. en la que A significa un resto de benceno eventual- mente sustituido o un resto difenilo, defenilamino, estilbeno o naftaleno que contenga grupos de ácido sulfónico y que puede estar eventualmente sustitui- do, B significa un resto aromático, preferentemente un resto de la serie bencénica o naftalénica, que
30. contiene grupos de ácido sulfónico, eventualmente



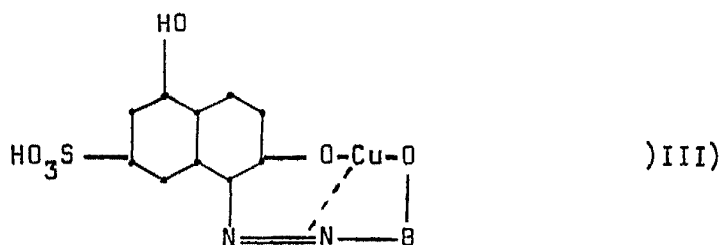
ulteriormente sustituido, R significa hidrógeno o un resto de hidrocarburo de bajo peso molecular, Hal un átomo de halógeno y X hidrógeno, metilo, clorometilo o diclorometilo, conteniendo la molécula de colorante como mínimo 4 grupos de ácido sulfónico y estando el grupo -Cu-O- en posición orto con respecto a -N=N-, caracterizado porque en una primera etapa, se copula el compuesto diazoico de una amina de fórmula general:

10.



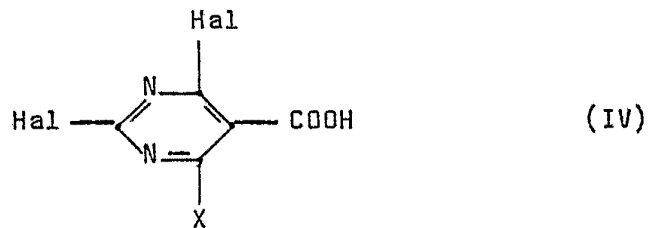
en la que A y R se definen como anteriormente y Ac significa un resto acilo, con un colorante, que contiene cobre, de fórmula general:

15.



en la que B se define como anteriormente, desprendiendo el grupo acilo y, en una segunda etapa, el compuesto aminodisazoico obtenido se hace reaccionar con un derivado funcional de un ácido orgánico de fórmula general:

25.



10. en la que Hal y X se definen como anteriormente, se leccionándose las materias iniciales de modo que el colorante final comprenda como mínimo 4 grupos de ácido sulfónico.

2ª.- Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos solubles en agua con contenido en cobre; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, **16 JUN. 1969**

SANDOZ A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MODELL
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO

