

P-1203/69(F-4329)

EX-J



6951 '83

364388

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.

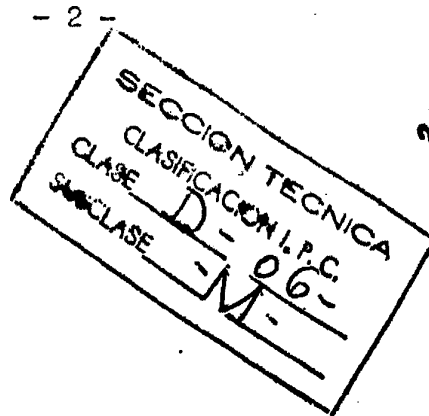
entidad japonesa, domiciliada en No. 15, Kitahama 5-chome, Higashi-ku, Osaka, Japón, relativa a:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE SIG
TEIAS TINTORIAS"

=====

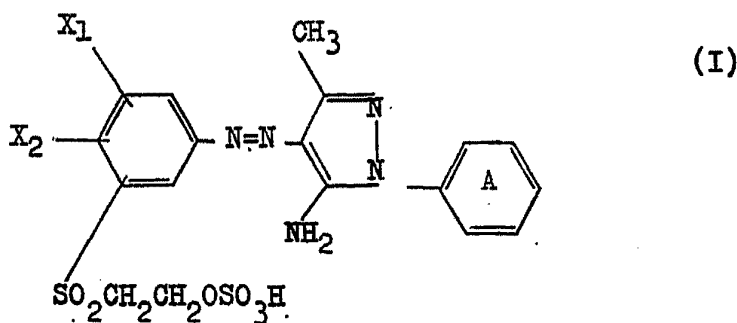
Inventores: Hiroshi Sugiyama, Hideo Otsuka, Masakazu Yamamoto, Takuo Ikeda y Masami Okuno.

Prioridad: Solicitudes de patente en Japón nos. 13104/68 y 13105/68 de fecha 28 febrero 1968.

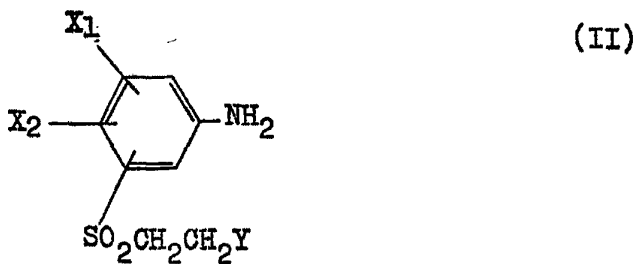


MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a unas mejoras introducidas en la preparación de sistemas tintóreos, y más particularmente a la provisión de un nuevo tinte reactivo monoazo amarillo que tiene la fórmula

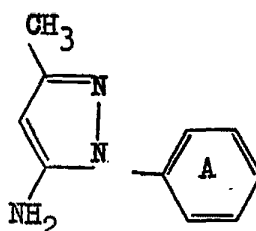


5. en la que cada X_1 y X_2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxi inferior, un átomo de halógeno, un grupo carboxilo o un grupo ácido sulfónico, y el núcleo bencénico A tiene por lo menos un grupo ácido sulfónico y puede tener otros substituyentes, que se prepara acoplado una amina diazotada representada por
10. la fórmula





en la que cada X_1 y X_2 tienen el mismo significado que anteriormente, y en la que Y representa un grupo hidroxilo o un grupo $-OSO_3H$ con fenil-3-metil-5-aminopirazol 1-substituido representado por la fórmula



5. en la que el núcleo bencénico A tiene el mismo significado que anteriormente; y tratando luego el tinte monoazo resultante que tiene un grupo hidroxilo como el Y en la fórmula II, con ácido sulfúrico para convertir el grupo beta-hidroxietilsulfónico en grupo beta-sulfatoetilsulfonilo, y puede usarse
10. para teñir fibras en tono amarillo vivo con excelente solidez a la luz y al lavado. - - - - -

- Hasta ahora se ha conocido que un tinte que tenga el grupo $-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ ó el $-SO_2CH=CH_2$ puede aplicarse para teñir materiales fibrosos como tinte de los llamados
15. reactivos. No obstante, se precisaba obtener un tinte que pudiera usarse para teñir materiales fibrosos en tono amarillo más vivo con mayor solidez a la luz y al lavado, compuesto con los tintes conocidos. - - - - -

- Así, un objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo tinte monoazo amarillo. Otro objetivo de la
- 20.



invención es proporcionar un procedimiento para prepararlo.-

Otros objetivos de la invención quedarán patentes a partir de la siguiente descripción detallada. - - - - -

5. Estos y otros objetivos de la invención pueden lograrse proporcionando un nuevo tinte monoazo amarillo que se prepara según el procedimiento indicado anteriormente. -

10. La amina representada por la anterior fórmula (II), que es una de las materias primas empleadas en el procedimiento de la presente invención, incluye por ejemplo, p-anilin-beta-hidroxietilsulfona, m-anilin-beta-hidroxietilsulfona, o-anilin-beta-hidroxietilsulfona, 2-metoxianilin-5-beta-hidroxietilsulfona, 2-metoxi- o etoxi-5-metilanilin-4-beta-hidroxietilsulfona, 2,5-dimetoxi- o dietoxi-anilin-4-beta-hidroxietilsulfona, 2-cloroanilin-5-beta-hidroxietilsulfona, 2-metilanilin-5-beta-hidroxietilsulfona, 2-carboxianilin-4-, ó -5-, -beta-hidroxietilsulfona, 2-sulfoanilin-5-beta-hidroxietilsulfona, 2,4-dimetoxianilin-5-beta-hidroxietilsulfona. - - - - -

20. Estas aminas pueden tratarse con ácido sulfúrico para usarse en forma de éster de ácido sulfúrico, y también los derivados acilamina de estas aminas pueden usarse convirtiendo un grupo beta-hidroxietilsulfonilo en un grupo -sulfatoetilsulfonilo, e hidrolizando simultáneamente el grupo acilamino. La diazotación de estas aminas o ésteres de ácido sulfúrico de las mismas se realiza mediante métodos convencionales. Y también pueden tratarse estas aminas con á-

25.



cido nitrosilsulfúrico para realizar simultáneamente su esterificación sulfúrica y diazotación. - - - - -

5. El fenil-3-metil-5-aminopirazol 1-substituído representado por la anterior fórmula (III), que se usa preferiblemente en el procedimiento de la presente invención, incluye un compuesto que tiene, como núcleo fenilo A, por ejemplo, 2'-sulfofenilo, 3'-sulfofenilo, 4'-sulfofenilo, 2',5'-disulfofenilo, 2'-cloro5'-sulfofenilo, 2'-cloro-4'-sulfofenilo, 2'-5'-dicloro-4'-sulfofenilo, 2'-cloro-6'-metil-4'-sulfofenilo, 2'-nitro-4'-sulfofenilo, 2'-metoxi-5'-sulfofenilo, 4'-(4"-nitro-2''-sulfoestiril)-3'-sulfofenilo, etc. - - - - -

10.

15. El acoplamiento de los compuestos diazo mencionados anteriormente con el fenil-3-metil-5-aminopirazol 1-substituído representado por la anterior fórmula (III) puede llevarse a cabo con una amplia gama de pH según los métodos convencionales, siendo deseable un pH inferior a 7 para mantener la estructura éster en caso de que el compuesto diazo sea éster de ácido sulfúrico. - - - - -

20. El tinte monoazo resultante que tiene un grupo beta-hidroxietil-sulfónico se trata con ácido sulfúrico concentrado a temperatura relativamente baja para obtener un éster de ácido sulfúrico. El tinte puede separarse por salificación etc. después de diluir la mezcla de reacción con agua helada. - - - - -

25. El teñido según el procedimiento de la presente in-



- vención puede aplicarse ampliamente al método convencional de teñido por impregnado, estampado y fulardado. El teñido por impregnación de las fibras celulósicas puede realizarse en el baño de tinte en que se ha añadido sal Glauber o sal común en presencia de fosfato trisódico, hidróxido sódico, carbonato sódico etc. a una temperatura relativamente baja. - -
- 5.

- El teñido por fulardado puede realizarse aplicando una solución acuosa de tinte a las fibras y simultánea o subsiguientemente calentándolas al vapor o en seco a temperatura relativamente alta, por ejemplo de 70 a 180°C en presencia de un agente fijaácidos, tal como bicarbonato sódico, carbonato sódico, hidróxido sódico, fosfato trisódico, etc. o fulardando las fibras a las que previamente se ha aplicado una solución de tintes solos, en el baño que contiene el agente fijaácidos antes descrito a temperatura relativamente alta, por ejemplo de 80-100°C. Y también puede emplearse el hervido en agua que contenga una gran cantidad de sal inorgánica en vez del calentado en vapor o en seco. El estampado puede realizarse estampando con pasta de estampar que contenga un tinte y el agente fijaácidos similar al descrito antes, sobre la fibra y luego calentando al vapor o en seco la fibra estampada a 70-180°C, o tratando con calor la fibra estampada con la pasta de estampar que contiene un tinte sólo, en el baño que contiene el agente fijaácidos, o además estampando con pasta de estampar que contenga el agente fijaácidos sobre la fibra que primero se habrá estampado con una pasta que contenga un tinte sólo y sucesivamente se habrá calentado al vapor o en seco.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



5. Aquí son posibles una reserva mediante un ácido adecuado, y una descarga con un reductor adecuado. Si bien el tejido por impregnación de las fibras naturales o de poliamidas sintéticas se realiza convencionalmente en un baño neutro o ácido, es preferible usar un adecuado agente superficialmente activo catiónico o neutralizar el baño con un álcali suave tal como amoníaco, hexametilentetramina, etc. El tinte de esta invención es nuevo y altamente soluble en agua. El material fibroso teñido con el tinte de la invención

10. presenta un claro tono amarillo con excelente solidez a la luz y al lavado. - - - - -

15. La presente invención se ilustrará con los siguientes ejemplos que, desde luego, no se dan para limitar el alcance de la presente invención. Las partes y porcentajes lo son en peso. - - - - -

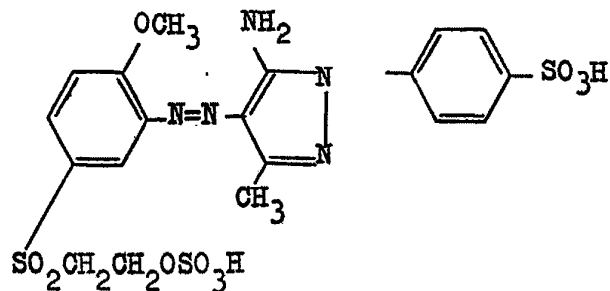
EJEMPLO 1

20. 26,8 partes de hidrocloreuro de 2-metoxianilin-5-beta-hidroxi-etilsulfona se añadieron a 100 partes de agua helada, y se añadieron a las mismas 15,6 partes de ácido clorhídrico al 35% y luego se diazotaron añadiendo gota a gota una solución acuosa que contenía 6,9 partes de nitrito sódico. Una vez completada la diazotación, el exceso de ácido nitroso se descompuso con ácido sulfámico. El acoplamiento se completó añadiendo 13,0 partes de solución acuosa neutra

25. que contenía 25,3 partes de 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-aminopirazol a la solución diazo y añadiendo 24 partes de ace-



5. tato sódico cristalino para neutralizar. Después de acidu-
 lar fuertemente con ácido clorhídrico, el cristal precipi-
 tado se filtró y se secó, 15 partes del producto secado se
 añadieron a 75 partes de ácido sulfúrico al 100% a tempera-
 tura inferior a 20°C y después de 4 horas la solución se
 virtió en agua helada, y se filtró el precipitado resultan-
 te. El residuo húmedo fue colocado en agua, se neutralizó
 con bicarbonato sódico hasta un pH 5-6 y se salificó con
 cloruro potásico. El precipitado se filtró y se secó a tem-
 10. peratura inferior a 60°C. Así se obtuvieron 21 partes de
 polvo que contenían alrededor del 70% del tinte representa-
 do por la siguiente estructura: - - - - -

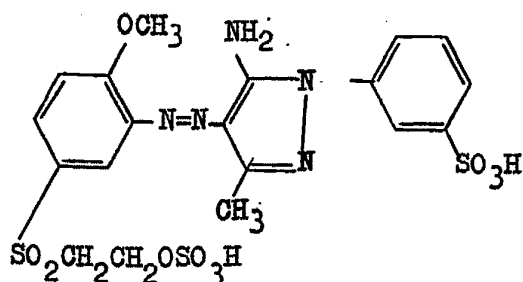


15. Al teñir un algodón con este tinte usando bicar-
 bonato sódico como agente fijaácidos, se obtuvo un tejido
 amarillo verdoso vivo con buena solidez a la luz y al la-
 vado. - - - - -

Del mismo modo que se ha mencionado antes, excep-
 to que se empleó 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-aminopirazol
 en vez de 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-aminopirazol, se obtu-



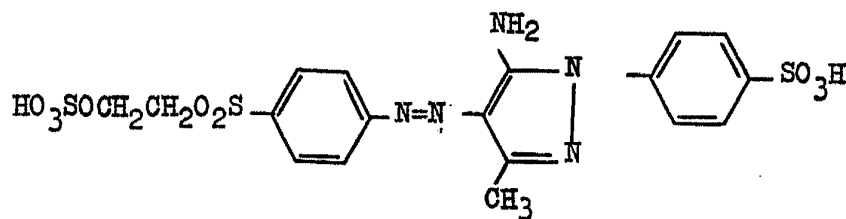
vo el tinte que tenía la fórmula



que dió un teñido similar al mencionado antes. - - - - -

EJEMPLO 2

5. 21 partes de éster de ácido sulfúrico de p-anilin-beta-hidroxi-etil-sulfona se mezclaron con 70 partes de agua helada y 15 partes de ácido clorhídrico al 35% y se añadió una solución acuosa que contenía 5,2 partes de nitrito sódico para diazotar. Después de agitar a temperatura inferior a 10°C durante 2 horas, se descompuso el exceso de ácido nitroso con ácido sulfámico. El acoplamiento se completó añadiendo 90 partes de una solución acuosa neutra que contenía 19 partes de 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-aminopirazol a la mezcla diazo, y luego ajustando el pH a 5-6 con acetato sódico cristalino. Después de salificar añadiendo 15 partes de cloruro potásico, el cristal fue filtrado y secado a temperatura inferior a 70°C. Se obtuvieron 53 partes del polvo que contenía aproximadamente 35 partes del tinte que tiene la siguiente estructura:





Al teñir algodón con este tinte usando bicarbonato sódico como agente fijaácidos, se obtuvo un tejido amarillo verdoso vivo con buena solidez a la luz y al lavado. - - - -

5. Al realizar la misma operación usando 23,4 partes de éster de ácido sulfúrico de 2-metoxianilin-5-beta-hidroxi-etilsulfona en vez de 21 partes de éster de ácido sulfúrico de p-anilin-beta-hidroxi-etilsulfona usada en el ejemplo anterior, se obtuvo el mismo tinte que en el ejemplo 1 con buen rendimiento. - - - - -

10. EJEMPLO 3

Al aplicar el procedimiento del ejemplo 1 ó 2 usando una amina o su éster de ácido sulfúrico descrito en la columna A y fenil-3-metil-5-aminopirazol 1-substituído descrito en la columna B se obtuvo un tinte que proporcionaba el teñido del tono descrito en la columna C con buen rendimiento. -

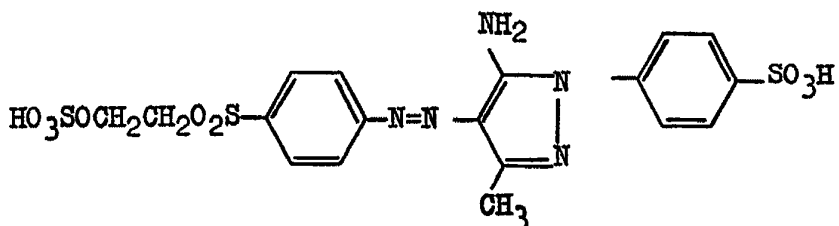
	A Amina	B Grupo fenil substituído en fenil-3-metil-5-pirazol 1-substituído	C Tonalidad
15.	(1) 2-metoxi-5-metilani lina-4-beta-hidroxi etilsulfona	3'-sulfofenilo	amarillo rojizo
	(2) "	4'-sulfofenilo	similar al anterior
20.	(3) m-anilina-beta-hidro xi-etilsulfona	"	amarillo verdoso
	(4) p-anilina-beta-hidro xi-etilsulfona	2'-cloro-5'-sul fofenilo	amarillo más verdoso que el del ejemplo 1
25.	(5) "	4'-(4''-nitro- 3''-sulfostiril)- 3'-sulfofenilo	amarillo



	(6)	p-anilina-beta-hidroxi-etilsulfona	2'-nitro-4'-sulfofenilo	amarillo
5.	(7)	2-sulfoanilina-5-beta-hidroxi-etilsulfona	4-sulfofenilo	amarillo verdoso
	(8)	2-metil-anilina-5-beta-hidroxi-etilsulfona	4'-sulfofenilo	similar al del ejemplo 1
	(9)	2-carboxilanilina-5-beta-hidroxi-etilsulfona	4'-sulfofenilo	amarillo
10.	(10)	o-anilina-beta-hidroxi-etilsulfona	3'-sulfofenilo	amarillo verdoso

EJEMPLO 4

0,3 partes del tinte representado por la fórmula



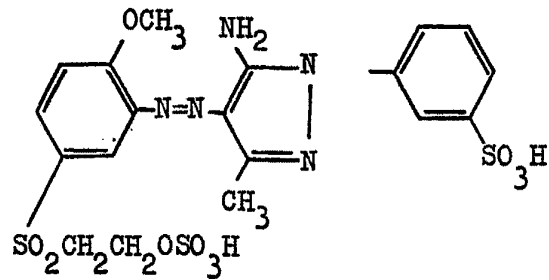
15. se disolvieron en 200 partes de agua y se añadieron a las mismas 10 partes de sal de Glauber anhidra. Después de añadir 10 partes de hilo de algodón a las mismas, se elevó la temperatura a 60°C y a continuación se añadieron a las mismas 2 partes de fosfato trisódico cristalino, 0,2 partes de solución de hidróxido sódico de 40° Bé y 1 parte de carbonato sódico, y se realizó el teñido a esta temperatura durante una

20. hora. Al lavar con agua y enjabonar, se obtuvo un teñido en amarillo verdoso vivo con buena solidez a la luz y al lavado.



EJEMPLO 5

2 partes del tinte representado por la fórmula



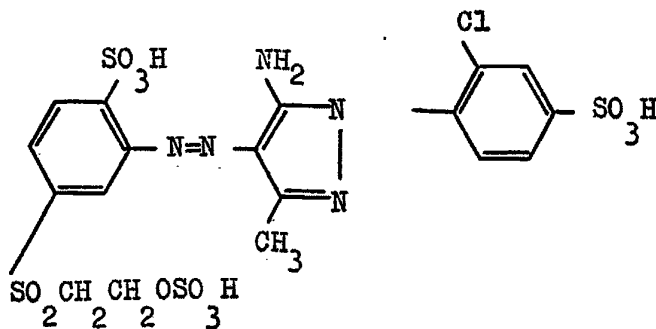
5.

10 partes de urea y 2 partes de bicarbonato sódico se disolvieron en 100 partes de agua a temperatura inferior a los 20°C, y se fulardó una tela de algodón en esta solución y luego, después de un presecado, se pasó a vapor entre 100 y 103°C, durante 7 a 10 minutos. A continuación, al lavarse con agua y enjabonarse, se obtuvo un teñido amarillo verdoso vivo con buena solidez a la luz y al lavado, siendo el tono más verdoso que el del ejemplo 4.-----

10.

EJEMPLO 6

2 partes del tinte representado por la fórmula

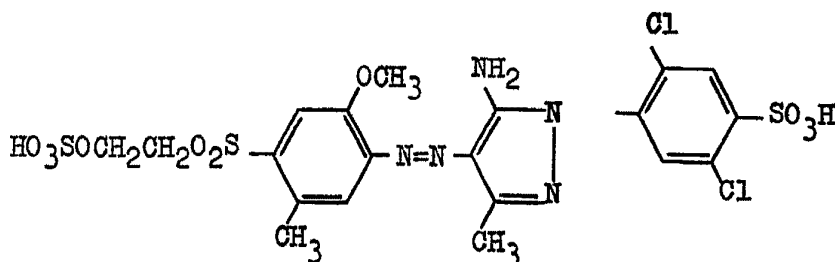




3 partes de bicarbonato sódico, y 5 partes de urea se disolvieron en 100 partes de agua a temperatura inferior a 20°C, y se fulardó una tela de algodón en esta solución, y después de un presecado, se trató a 140°C durante 2 minutos. A continuación después de lavado con agua y enjabonado, se obtuvo un tefido amarillo verdoso vivo con buena solidez a la luz y al lavado, siendo el tono amarillo más verdoso que el del ejemplo 5.

EJEMPLO 7

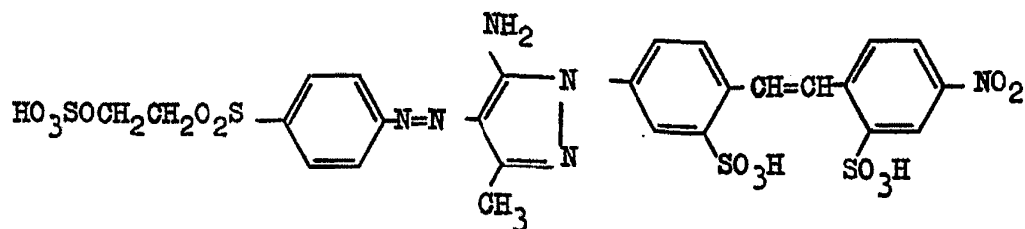
2 partes del tinte representado por la fórmula



10. 1 parte de fosfato trisódico cristalino, y 1 parte de hidróxido sódico de 40° Bé se disolvieron en 100 partes de agua, y se fulardó una tela de algodón en esta solución, y se arrolló y se dejó reposar a 40°C durante 10 horas. A continuación después de lavar con agua y enjabonar se obtuvo un tefido amarillo con buena solidez a la luz y al lavado. - -

EJEMPLO 8

2 partes del tinte representado por la fórmula

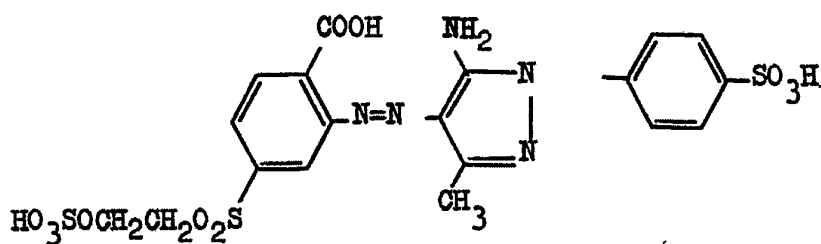


5.

se disolvieron en 100 partes de agua, y se fulardó en esta solución una tela de algodón y, después de un presecado, se fulardó en una solución que contenía 20 partes de sal y 2 partes de hidróxido sódico en 100 partes de agua, y a continuación se pasó a vapor entre 100 y 105°C durante 20 a 30 segundos. Y luego, después de lavar con agua y enjabonar, se obtuvo un teñido amarillo con buena solidez a la luz y al lavado. - - - - -

EJEMPLO 9

2 partes del tinte representado por la fórmula



10.

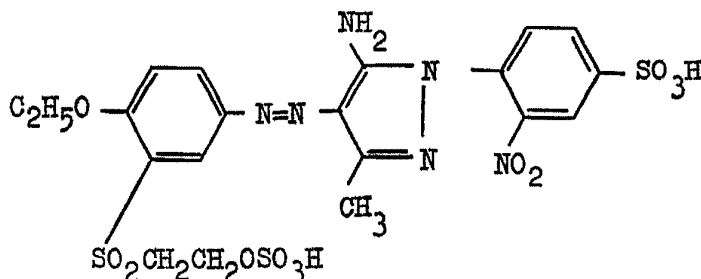
se disolvieron en 100 partes de agua, y se fulardó una tela de algodón en esta solución y después de presecado se impregnó en una solución que contenía 20 partes de carbonato sódico,



10 partes de sal y 7 partes de hidróxido sódico a 40° Bé en 100 partes de agua a 90°C durante 3 segundos. A continuación, después de lavado con agua y enjabonado, se obtuvo un teñido amarillo verdoso con buena solidez a la luz y al lavado. - -

5. EJEMPLO 10

0,5 partes del tinte representado por la fórmula

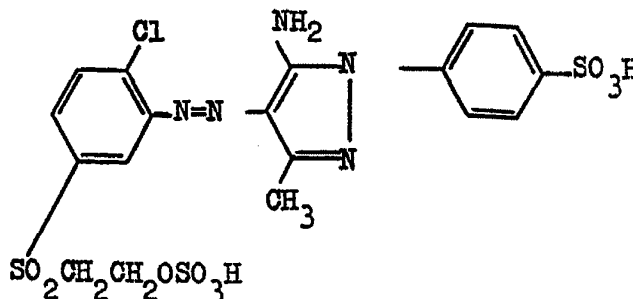


10. y 5 partes de urea se disolvieron en 30 partes de agua caliente y, después de añadir 45 partes de alginato sódico, las cantidades totales se hicieron llegar a 100 partes con agua y alginato sódico. Se estampó una tela de algodón con la pasta preparada anteriormente y la tela estampada fue presecada y luego se impregnó en 100 partes de una solución acuosa que tenía 10 partes de sal común, 15 partes de carbonato sódico, 5 partes de carbonato potásico, 3 partes de hidróxido sódico de 40° Bé y 1 parte de silicato sódico a 95°C durante 10 segundos. A continuación, después de lavado con agua y enjabonado, se obtuvo un teñido amarillo con buena solidez a la luz y al lavado. - - - - -

15.

EJEMPLO 11

0,2 partes del tinte representado por la fórmula



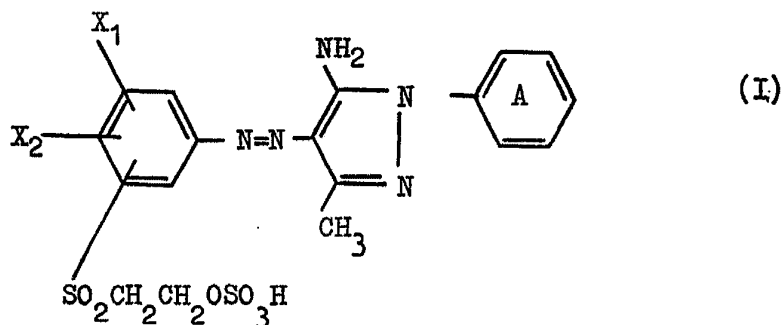
5. se disolvieron en 300 partes de agua, y a ellas se agregaron 3 partes de ácido acético. Se impregnaron en ello 10 partes de una lana, y se comenzó el teñido a 50°C y se realizó a 90-100°C durante una hora. A continuación se neutralizó el baño de teñido con amoníaco o hexametilentetramina y se prosiguió el teñido durante otros 30 minutos aproximadamente. Luego, al lavar con agua y enjabonar se obtuvo un teñido amarillo verdoso con buena solidez a la luz y al lavado. - - -

N O T A

10. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

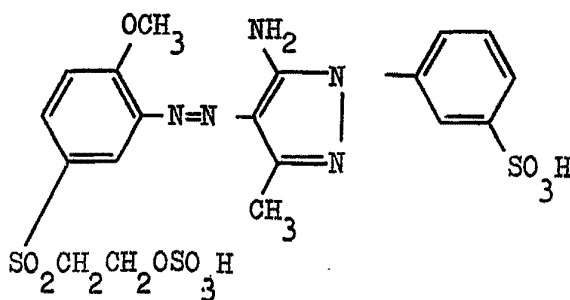
R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Mejoras introducidas en la preparación de sistemas tintóreos, particularmente para teñir materiales fibrosos, caracterizadas por la provisión de un sistema tintóreo en el que se incluye un tinte representado por la fórmula

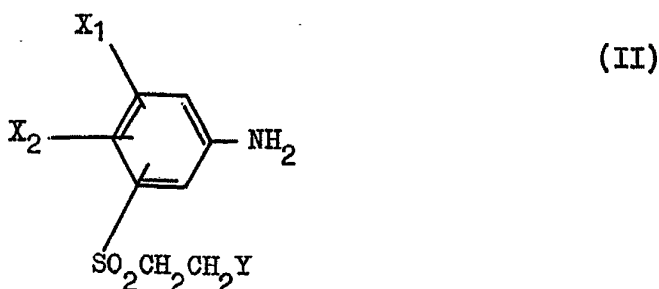


5. en la que cada X_1 y X_2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxi inferior, un átomo de halógeno, un grupo carboxilo o un grupo ácido sulfónico, y el núcleo bencénico A tiene por lo menos un grupo ácido sulfónico y puede tener otros substituyentes. - - - - -

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el sistema tintóreo incluye un tinte representado por la fórmula

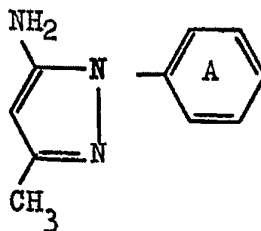


10. 3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el tinte se prepara acoplado una amina diazotada representada por la fórmula





en la que cada X_1 y X_2 tienen el mismo significado que anteriormente, y en la que Y representa un grupo hidroxilo o un grupo $-OSO_3H$ con un aminopirazol representado por la fórmula



(III)

5. en la que el núcleo bencénico A tiene el mismo significado que anteriormente, y tratar el tinte monocazo resultante que tiene un grupo hidroxilo como el Y en la fórmula (II) con ácido sulfúrico para convertir el grupo hidroxilo en grupo $-OSO_3H$. - - - - -

10. 4.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE SISTEMAS TINTOREOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciocho hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 24 FEB. 1969

A. A. M. CURELL SUÑOL