

P. 45.667

B. 52.866

3 8 2 8 3 6

SECCION TECNICA	
GRUPO CACION F. C.	
CLASE	C07 C09
SUBCLASE	E B

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de CROMPTON & KNOWLES CORPORATION

entidad / ~~corporacion~~ norteamericana

con domicilio en 93 Grand Street, Worcester, Massachusetts,
Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE PREPARAR NUEVOS COMPUESTOS DE DIAZONIO"
(Clase Internacional C09b)

7.10.70

382836

14 Oct 1970

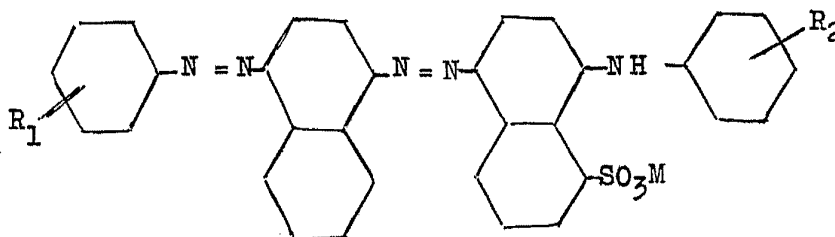


La presente invención se refiere a nuevos compuestos orgánicos que son útiles como tintes para fibras de poliamida naturales y sintéticas, y para fibras sintéticas de poliuretano, conocidas genéricamente como fibras spandex.

5

Los nuevos compuestos tienen la estructura

10



donde M representa -H, -Na, -K ó -NH₄, R₁ representa -H, -CH₃, -OCH₃ ó -Cl, y R₂ representa -H, -CH₃ ó -OCH₃.

15

Estos compuestos se obtienen diazotando una anilina, una toluidina, una anisidina o una cloranilina, copulando la sal de diazonio con l-naftilamina, radiazotando el producto intermedio aminomonoazoico, y copulándolo con un peri-ácido N-arílico tal como peri-ácido N-fenílico, N-o-tolílico, N-m-tolílico, N-p-tolílico, N-o-anisílico, N-m-anisílico o N-p-anisílico.

20

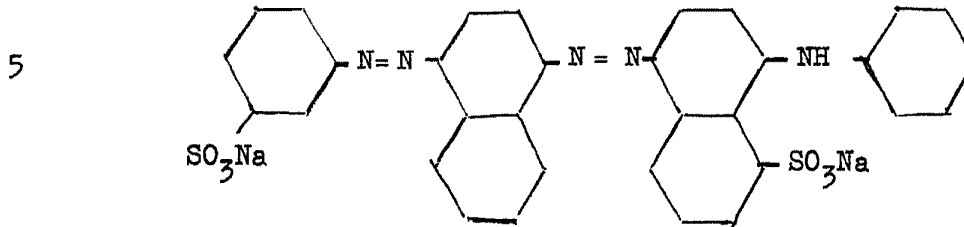
25

Los nuevos compuestos tienen propiedades sin igual y valiosas cuando son usados como tintes. Tiñen a las fibras de poliamida y poliuretano tales como lana, seda, nylon, Lycra (producto de E.I. DuPont de Nemours and Co., Inc.), Vyrene (producto de Uniroyal, Inc.), y fibras spandex (producidas por otras compañías bajo diversas marcas registradas), en tonos azul merino claro fijo que tienen buena solidez en húmedo. Los productos teñidos resultantes se caracterizan por una excelente igualación y por estar exentos de vetas en la urdimbre.

30



Los tintes comerciales de que se dispone actualmente, tales como el Azul ácido C.I. 113, que tiene la fórmula:



10 no cubren bien las imperfecciones en telas de nylon tejidas y de punto, sino que tienden a acentuarlas. Tampoco tienen bien a las fibras sintéticas spandex, y no se agotan en baños de tinción de neutros a alcalinos en la medida en que se desea frecuentemente.

15 Los tintes de la presente invención superan las objeciones que se hacen a los tintes de la técnica anterior antes mencionados, y también tienen una solubilidad en agua sorprendentemente buena, pese a su peso molecular relativamente alto y a la presencia de solo un grupo solubilizador (ácido sulfónico) en la molécula. Esta propiedad
20 hace a estos tintes útiles en el equipo de tinción de que se dispone actualmente en el ramo.

25 Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar cómo se pueden preparar y usar los compuestos de la invención. En los ejemplos, a no ser que se indique otra cosa, las partes son en peso, las temperaturas en grados centígrados, y los tantos por ciento en peso.

Ejemplo 1

30 Se disolvió anilina (9,3 partes) en 100 partes de agua, mediante 26 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se añadió hielo para reducir la temperatura hasta 0°C,

382836

14



5 y se añadió una solución de 7 partes de nitrito sódico en 20 partes de agua. Luego se añadió a la solución diazoica una solución de 14,3 partes de 1-naftilamina en 300 partes de agua y 15 partes de ácido clorhídrico concentrado, a 80°C, y se añadió simultáneamente hielo machacado, para mantener la temperatura a 0°C.

10 Se añadió durante 30 min una solución de 14 partes de hidróxido sódico en 60 partes de agua, elevando el pH hasta 3,5, y luego hasta 9,5 durante los siguientes 30 min. Después se añadió una solución al 30%, en agua, de 7,7 partes de nitrito sódico, seguida rápidamente por 55 partes de ácido clorhídrico concentrado.

15 La mezcla fué agitada durante 4 horas a 10-15°C, con un exceso de ácido nitroso presente, proporcionando una solución de la sal de diazonio. Un ligero exceso de ácido nitroso fué descompuesto por adición de ácido sulfámico, y una pequeña cantidad de materia insoluble fué eliminada por filtración.

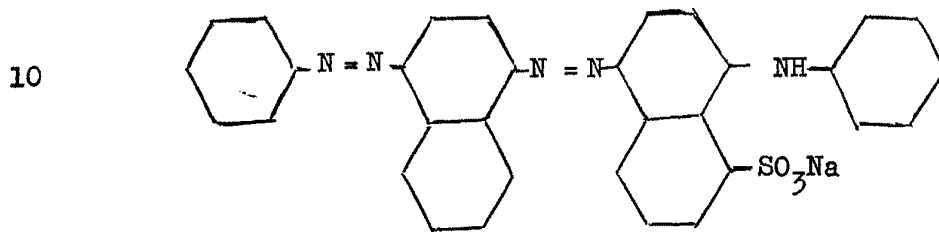
20 Esta solución de sal de diazonio fué añadida luego a una solución de 29,9 partes de peri-ácido fenílico en 400 partes de agua (disuelto por adición de 6 partes de carbonato sódico), y que contenía 40 partes de acetato sódico, y hielo machacado para reducir la temperatura hasta 0°C. El producto se separó por cristalización. Tras agitar durante 25 la noche, el pH de la suspensión fué elevado hasta aproximadamente 9, por adición de aproximadamente 27 partes de hidróxido sódico, como solución al 50% en agua.

30 El producto fué filtrado y secado. Era un sólido de color oscuro que era soluble en agua, y teñía a las fibras de nylon, seda, lana y poliuretano spandex, con baños



de neutros a alcalinos, en tonos marinos igualados, que tienen excelente fijeza a la luz y buena fijeza a los tratamientos en húmedo. La fijeza en húmedo se hizo fácilmente excelente por tratamiento posterior de las telas teñidas, con cualquiera de un cierto número de materiales usados comúnmente en el ramo, tal como ácido tánico.

El producto tiene la estructura:



La sustitución de las sales sódicas usadas en este ejemplo por las correspondientes sales potásicas proporcionó la sal potásica del tinte, que tenía una solubilidad en agua ligeramente menor, pero que por lo demás tenía propiedades similares a la sal sódica.

El tratamiento de estos tintes con un exceso de ácido mineral, en suspensión acuosa, seguido por filtración y lavado del producto con agua ácida, dió la forma de ácido libre del tinte (M es -H), que era esencialmente insoluble en agua.

El tratamiento de la forma de ácido libre del tinte con amoníaco le convirtió en la correspondiente sal de amonio (M es $-\text{NH}_4$), que tenía propiedades similares a las de la sal sódica. Análogamente, el tratamiento de la forma de ácido libre del tinte con carbonato potásico dió la sal potásica correspondiente (M es -K).

30

382836

14



Ejemplo 2

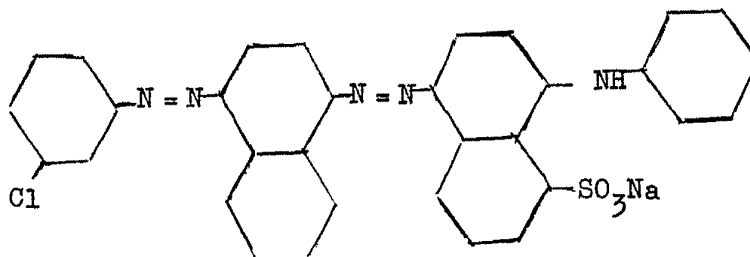
Se trató m-cloroanilina (12,8 partes), en 50 partes de agua y 25 partes de ácido clorhídrico concentrado, con hielo machacado para reducir la temperatura hasta 0°C, y se diazotó por adición de 25 partes de solución de nitrato sódico 4N. La solución de sal de diazonio fué añadida luego a una emulsión preparada disolviendo a 80°C 14,3 partes de 1-naftil-amina en 250 partes de agua, 15 partes de ácido clorhídrico concentrado y 2 partes de Triton X-100 (producto de Rohm and Haas Company), y añadiendo hielo machacado para reducir la temperatura hasta 0°C.

El pH de la mezcla fué elevado hasta aproximadamente 3,5 por adición lenta de 20 partes de acetato sódico disuelto en 50 partes de agua, y se agitó hasta que se completó la copulación.

Luego se añadieron 40 partes de ácido clorhídrico concentrado, seguido por aproximadamente 8 partes de nitrato sódico como solución acuosa al 25%, a 10°C. Tras agitar durante 2 horas, todos los grupos amino estaban sustancialmente diazotados, y la sal de diazonio había recristalizado en forma de sólido amarillo. Este sólido fué filtrado y añadido, como pasta húmeda, a una solución fría de 30 partes de peri-ácido N-fenílico en 400 partes de agua (disuelto mediante 4 partes de hidróxido sódico, y tamponizado con 10 partes de acetato sódico). Tras agitar durante 1 hora se completó la copulación. El pH de la suspensión fué elevado hasta 11 por adición de 4 partes de hidróxido sódico en forma de solución, y el precipitado resultante fué filtrado y secado. Era un sólido de color oscuro que era soluble en agua. Teñía a las fibras de nylon, seda, lana y



spandex, con baños de neutros a alcalinos, en tonos marinos
 igualados, algo más verdes que los producidos por el pro-
 ducto del ejemplo 1, que tenían muy buena fijeza a la luz
 y a los tratamientos en húmedo. El producto tiene la es-
 5 tructura:



Se prepararon tintes que tienen propiedades si-
 milares a las de los del ejemplo 1, usando los productos
 intermedios relacionados en la siguiente tabla 1, diazotan-
 15 do el primero de los componentes relacionados y copulando
 con 1-naftilamina, rediazotando el producto intermedio mo-
 noazoico, y copulando con el tercero de los componentes re-
 lacionados.

20 Cuando las sales de diazonio de los productos in-
 termedios aminomonoazoicos preparados en el curso de la
 preparación de los tintes relacionados en la tabla 1 cris-
 talizaban de la solución, las sales de diazonio fueron se-
 paradas por filtración y se formó una pasta con ellas, pa-
 ra ser usada en las copulaciones finales con los peri-áci-
 25 dos arílicos, como se describe en el ejemplo 2.

TABLA 1

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Primer componente</u>	<u>Tercer componente</u>	<u>Tono de tin- ción en nylon</u>
3	o-toluidina	Peri-ácido N-fenílico	Marino rojizo
4	m-toluidina	Peri-ácido N-fenílico	Marino rojizo
30 5	p-toluidina	Peri-ácido N-fenílico	Marino rojizo

382836

16 EN



- 8 o-cloroanilina Peri-ácido N-fenílico Marino verdoso
9 p-cloroanilina Peri-ácido N-fenílico Marino verdoso
10 Anilina Peri-ácido N-p-tolílico Marino
11 m-cloroanilina Peri-ácido N-p-tolílico Marino verdoso
5 12 Anilina Peri-ácido N-m-tolílico Marino
13 o-toluidina Peri-ácido N-m-tolílico Marino rojizo
14 m-toluidina Peri-ácido N-m-tolílico Marino
15 p-toluidina Peri-ácido N-m-tolílico Marino
16 m-cloroanilina Peri-ácido N-m-tolílico Marino verdoso
10 17 Anilina Peri-ácido N-p-anisílico Marino verdoso
18 m-cloroanilina Peri-ácido N-p-anisílico Marino verdoso
19 m-toluidina Peri-ácido N-p-anisílico Marino rojizo
20 p-toluidina Peri-ácido N-p-anisílico Marino verdoso
21 o-toluidina Peri-ácido N-p-anisílico Marino

15

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 19 de Septiembre de 1.969, bajo el Nº 859.549 (parcial), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25

14-1-73

382836

16



5

REIVINDICACIONES

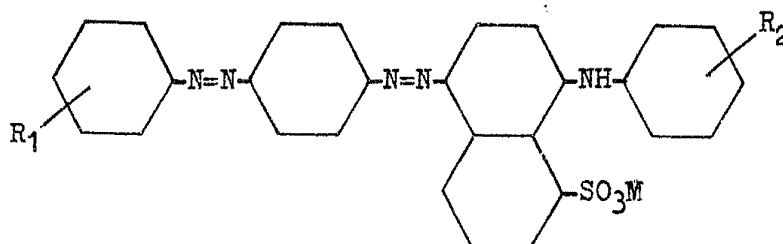
10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un método de preparar nuevos compuestos de diazonio que tienen la estructura:

20



25

en la que M representa -H, -Na, -K o -NH₄, R₁ represen-

14-1-73



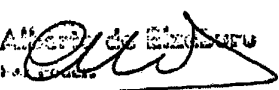
ta -CH₃, -OCH₃ o -Cl y R₂ representa -CH₃ o -OCH₃,
 que comprende diazotar anilina, una toluidina, una ani
 sidina o una cloroanilina, copular la sal de diazonio
 con 1-naftilamina, volver a diazotar el producto inter-
 5 medio aminomonoazoico y copular con un peri-ácido N-arí
 lico para dar la deseada sustitución R₂, llevándose a
 cabo dichas copulaciones en presencia de hidróxidos y/o
 carbonatos de amonio, sodio o potasio para formar las
 sales de amonio, sodio o potasio, según se desee, cu-
 10 yas sales pueden convertirse opcionalmente en el ácido
 libre por tratamiento con ácido mineral en exceso.

2a.- Un método de preparar nuevos compues
 tos de diazonio.

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

Esta Memoria consta de diez hojas escri-
 tas a máquina por una sola cara.

20 Madrid, 16 ENE. 1973
 P.A.

Affected by 

25

14-1-73

M