

CAS 1-3237+



386854

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

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLAS. C 09
SUBCLAS. B

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES MONOAZOICOS ROJOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

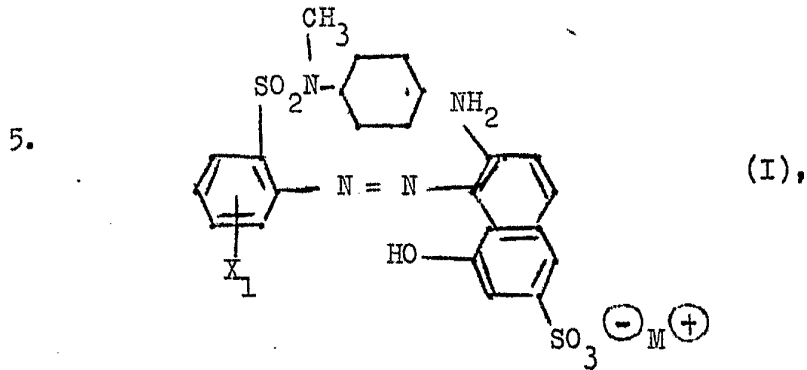
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos colorantes monoazoicos rojos, a un procedimiento para su preparación, a su utilización para teñir o estampar material fibroso orgánico, en especial material fibroso de poliamida natural o sintética, así como al material fibroso teñido o bien estampado bajo utilización de los nuevos colorantes.

Se ha encontrado, que se obtienen nuevos colorantes monoazoicos rojos con buenas propiedades de solidez de la fórmula

386854

28

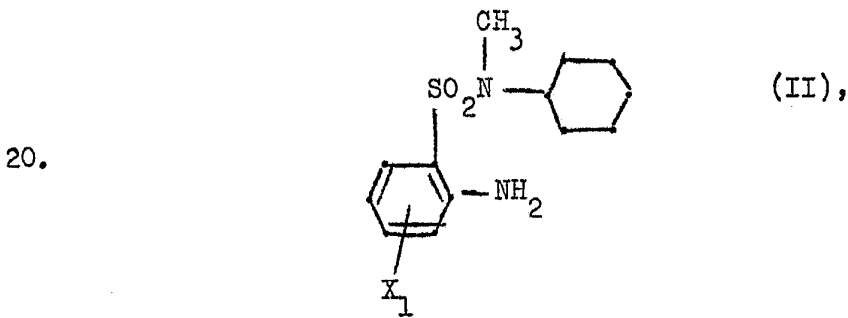


10.

en la que

$X_1$  significa hidrógeno o el grupo metílico, y  
 $M^+$  representa un catión incoloro,

15. al copular el compuesto de diazonio de una amina de la fórmula II



25.

en la que

$X_1$  tiene la significación indicada bajo la fórmula I,

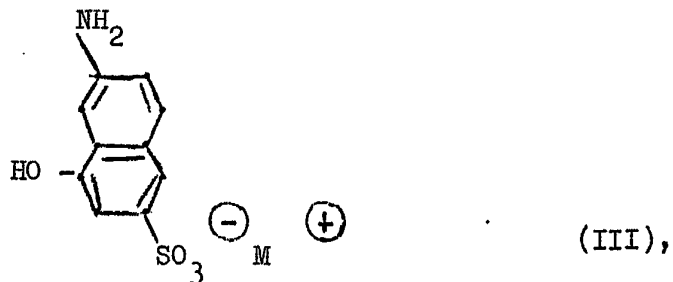
386854 28



en un medio de neutro hasta ácido con un componente de copu-  
lación de la fórmula III

5.

10.



en la que

15.

M<sup>+</sup> tiene la significación indicada bajo la fór-  
mula I,

20.

M<sup>+</sup> en la significación de un catión incoloro re-  
presenta por ejemplo el catión de hidrógeno, un catión de  
metal alcalinotérreo o de metal alcalino, como el catión de  
calcio, litio, potasio o sodio, o el catión de amonio. M<sup>+</sup>  
representa de preferencia el catión de sodio.

25.

Como ejemplos de componentes diazóticos de la fór-  
mula II se citan N-metil-N-ciclohexilamida de ácido l-amino-  
4-, -5- o -6-metilbencen-2-sulfónico y de preferencia N-me-  
til-N-ciclohexilamida de ácido l-aminobencen-2-sulfónico.

= 4 =

386854



Los componentes diazóticos de la fórmula II utilizables según la invención pueden prepararse en forma de por sí conocida, por ejemplo mediante reacción de cloruro de ácido 1-nitrobencen-2-sulfónico eventualmente metil-sustituido con N-metilciclohexamina para formar la N-metil-N-ciclohexilamida de ácido 1-nitro-bencen-2-sulfónico correspondiente y a continuación reducción del grupo nitro o grupo amino.

La diazoación de los componentes diazóticos de la fórmula II utilizables según la invención se realiza según métodos usuales, por ejemplo con ácido nitrosilsulfúrico, o de preferencia en dispersión acuosa, en ácidos grasos inferiores, como ácido acético o ácido fórmico, o sus mezclas con agua, éter monometílico o éter monoetílico de etilenglicol en presencia de las dosis requeridas en ácidos minerales acuosos con por ejemplo soluciones de nitrito alcalino acuosas concentradas.

La copulación en medio desde neutro hasta ácido se realiza en forma de por sí conocida, de preferencia en solución orgánico-acuosa o acuosa, debilmente ácida, por ejemplo en presencia de alcoholes inferiores, como etanol, ácidos grasos inferiores, como ácido acético, o amidas de ácido graso inferiores, como formamida.

El aislado de los colorantes monoazóticos según la invención se realiza de preferencia mediante precipitación por sales con cloruro sódico o cloruro potásico, se-

38685428



guidamente filtración, lavado y secado.

- Los colorantes de la fórmula I según la invención se presentan en forma de sus sales de metales alcalinotérreos, de metales alcalinos o de amonio, como polvo desde rojo pardusco hasta pardo oscuro, que son bien solubles en agua; en especial son soluciones concentradas preparadas en agua caliente con estabilidad, fluidez y filtrabilidad tras enfriamiento. Con los colorantes según la invención puede teñirse o estamparse material fibroso orgánico en tonos de color rojos con buenas propiedades de solidez, como buena solidez a la humedad y solidez a la luz desde buena hasta característica. Los colorantes de la fórmula I según la invención son además estables a la cocción, muestran un buen poder de migración y de igualación y dan asimismo tinciones iguales exantas de franjas sobre material fibroso de poliamida sintética texturada. Las fibras de celulosa y las fibras de poliolefina no modificadas básicamente se reservan bien mediante colorantes según la invención. Por último, los colorantes según la invención son apropiados junto con los colorantes ácidos conocidos azules y amarillos para producir tinciones de combinación asimismo iguales. Se obtienen tinciones rojas amarillentas particularmente valiosas mediante utilización de los colorantes de la fórmula I según la invención junto con colorantes monoazóicos conteniendo grupos de ácido sulfónico, rojo escarlata conocidos.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

386854



Como material fibroso orgánico, que puede teñirse o estamparse con los colorantes según la invención, pueden entrar en consideración por ejemplo, fibras de poliolefina modificadas básicamente, como fibras de polietileno y de poli-5. propileno modificadas básicamente, por ejemplo Meraklon DR, DL o DO así como fibras de poliuretano, pero sobre todo fibras de poliamida natural y sintética.

Como material fibroso de poliamida natural puede entrar en consideración en especial lana, pero también seda.

10. Ejemplos de material fibroso de poliamida sintética, que pueden teñirse o estamparse con colorantes según la invención, son: productos de condensación de hexametaldiamina y ácido adípico (poliamida 6.6) o ácido sebácico (poliamida 6.10) o productos mixtos de condensación, por ejemplo de hexamitilen-15. diamina, ácido adípico y épsilon-caprolactama (poliamida 6.6/6), además los productos de polimerización de épsilon-caprolactama (poliamida 6), por ejemplo conocidos bajo los nombres registrados Perlon, Grilon o Enkalon, o de ácido omega-amino-undecánico (poliamida 11), por ejemplo conocido bajo el nom-20. bre de mercado Rilsan.

- El material fibroso orgánico puede teñirse o estamparse en cualquier forma de las en sí conocidas así como según el procedimiento de extracción como también continuamente mediante impregnación con solución de color acuosa, acuoso-25. orgánica u orgánica y seguidamente termotratamiento.

386854 28



Los colorantes según la invención, particularmente el colorante de la fórmula I ventajoso, en la que  $X_1$  representa hidrógeno, se caracterizan frente a los colorantes monoatómicos conocidos más próximamente comparables por las propiedades siguientes:

5. propiedades siguientes:

10. Frente al colorante de N-butil-N-ciclohexilamida de ácido 1-aminobencen-sulfónico diazoada ácido, ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalín-6-sulfónico por un poder mejor de migración e igualación sobre fibras de poliamida natural y sintética, y una compensación muy buena de la listabilidad condicionada por el substrato, sobre todo sobre material fibroso de poliamida sintética texturado; frente al colorante de ciclohexilamida de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico diazoada ácido, ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalín-6-sulfónico por
15. un poder de extracción esencialmente mejor sobre fibras de polipropileno básicamente modificadas y por una mejor estabilidad a la luz sobre fibras de poliamida natural y sintética; frente al colorante de N-etil-N-fenilamida de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico diazoada ácido, ácido 2-amino-8-
20. hidroxi-naftalín-6-sulfónico mediante un mejor poder de extracción y fijación sobre fibras de poliamida sintética, sobre todo en la tintorería continua de alfombras y frente al colorante de N,N-diciclohexilamida de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico diazoada ácido, ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalín-
25. 6-sulfónico por un mejor poder de migración sobre fibras de

386854

28

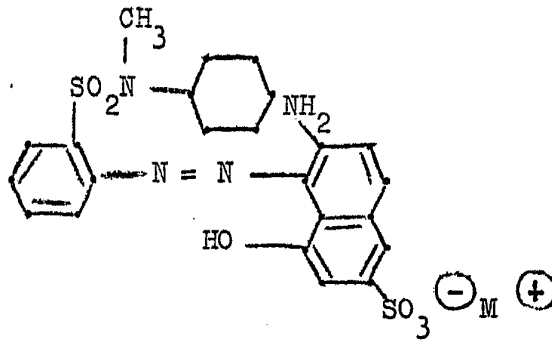


poliamida sintética.

En los ejemplos siguientes las temperaturas se indican en grados Celsius.

Ejemplo 1

5.



10.

15.

20.

25.

26,8 gramos de N-metil-N-ciclohexilamida de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico se disuelven bajo calentamiento en 100 cc de etanol; luego se adiciona a la solución obtenida 30 cc de ácido clorhídrico 10 N y la mezcla originada se enfría a  $-10^{\circ}$ . A continuación se introduce a gotas 20 cc de solución acuosa de nitrito sódico 5 N y la mezcla se agita durante 2 horas de  $-10$  a  $0^{\circ}$ . La solución de sal de diazotio así formada se trata luego con un gramo de ácido sulfamínico y se agita todavía durante un cuarto de hora. Por separado se disuelven 25 gramos de ácido 2-amino-8-hidroxinaftalín-6-sulfónico así como 10 gramos de ácido tetrahidronaftalín-sulfónico en 200 cc de agua y 12 cc de solución de hidróxido sódico 10 N, la solución obtenida se trata con 10 cc de

386854

28



- ácido acético glacial, la solución de sal de diazonio arriba descrita se adiciona a gotas bajo agitación y se mantiene el valor de pH de la mezcla a 4-5 mediante adición a gotas simultánea de solución de hidróxido sódico 2 N. Se agita, hasta que finaliza la formación de colorante, luego se adiciona ulterior solución de hidróxido sódico 2 N hasta alcanzar un valor de pH de 9 y la suspensión de colorante originada se agita todavía durante un cuarto de hora a 40-45°. Luego se filtra, el género del filtro se lava con solución diluida de cloruro sódico y se seca. El colorante obtenido de la fórmula anterior representa un polvo pardo, que se disuelve en agua caliente con color rojo puro y da sobre lana, seda y fibras de poliamida sintética, tinciones rojo brillantes de muy buena igualación y solidez a la luz. Sobre fibras de polipropileno modificadas básicamente se obtienen con este colorante tinciones rojas asimismo valiosas.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Si se utiliza en el ejemplo anterior en lugar de 20 cc de solución acuosa de nitrito sódico 5M una dosis correspondiente de solución de nitrito potásico 5M, en lugar de las soluciones de hidróxido sódico citadas soluciones correspondientes de hidróxido potásico y en lugar de solución de cloruro sódico diluida, solución diluida de cloruro potásico, se obtiene la sal potásica del colorante de la fórmula anterior.
- 20.

25. El colorante anterior puede prepararse como sigue:

= 10 =



38 6854<sup>28</sup>

26,8 gramos de N-metil-N-ciclohexilamida de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico se disuelven bajo calentamiento en 200 cc de ácido acético al 80%, la solución obtenida se trata con 30 cc de ácido clorhídrico 10N y se enfría a 0°. A 5. esta mezcla se adiciona a gotas de 0 a 10° una solución de 6,9 gramos de nitrito sódico en un poco de agua hasta que finaliza la diazoación. Luego la sal nitrosa en exceso se descompone mediante adición de ácido sulfamínico.

En la solución de la sal de diazonio así formada 10. se adiciona 25 gramos de ácido 2-amino-8-hidroxinaftalín-6-sulfónico así como 40 gramos de acetato sódico cristalizado, la mezcla reaccional se agita durante 3 horas de 0 a 10°, se calienta lentamente a 50°, se agita durante 2 horas de 50 a 55° y por último se deja enfriar bajo agitación a temperatura ambiente. Con ello se separa por cristalización, en 15. parte, el colorante de la fórmula precedente. Se completa la precipitación del colorante mediante adición de solución de cloruro sódico diluida, luego se filtra el colorante, se le lava con solución de cloruro sódico diluida y se le seca.

20. Si se utiliza en el ejemplo 1 y por lo demás igual forma de trabajo, en lugar de 26,8 gramos de N-metil-N-ciclohexilamida de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico, dosis equivalentes de los componentes diazoicos indicados en la tabla siguiente y la misma dosis de ácido 2-amino-8-hidroxinaftalín-6-sulfónico, se obtiene colorantes con propiedades igualmente 25.



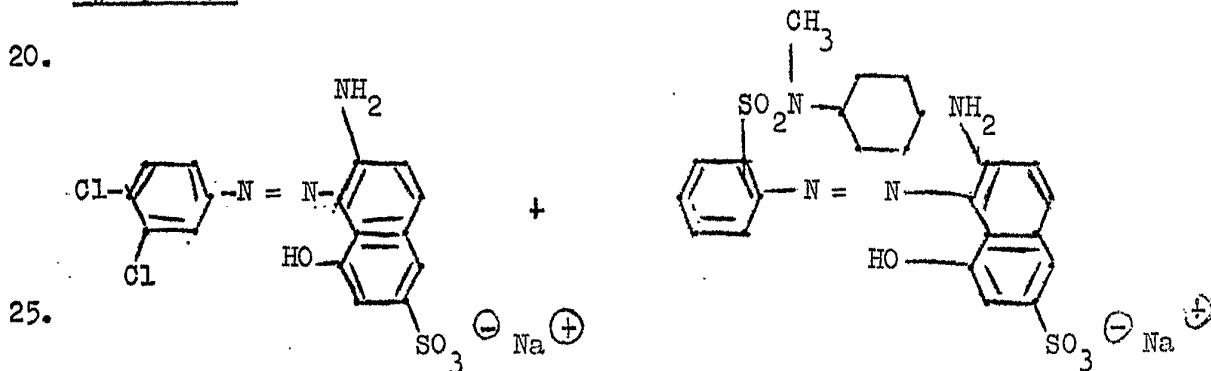
386854

buenas, cuyos tonos de color sobre fibras de poliamida sintética se indican en la última columna de la tabla.

TABLA

Ejemplo	Componente diazoico	Componente de copulación	Tono de color sobre fibras de poliamida sintética
10. 2	N-metil-N-ciclohexilamida de ácido 1-amino-4-metilbencen-2-sulfónico	Acido 2-amino-8-hidroxinaftalín-6-sulfónico	rojo
15. 3	N-metil-N-ciclohexilamida de ácido 1-amino-5-metilbencen-2-sulfónico	id.	rojo
15. 4	N-metil-N-ciclohexilamida de ácido 1-amino-6-metilbencen-2-sulfónico	id.	rojo

Ejemplo 5



38 6854



- 8,1 gramos de 1-amino-3,4-diclorobenceno y 13,4 gramos de N-metil-N-ciclohexilamida de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico se disuelven en 200 cc de ácido acético glacial, la solución obtenida se trata con 30 cc de ácido clorhídrico
5. 10N y se enfría a 0°. Luego se adiciona a gotas de 0 a 10° 20 cc de solución de nitrito sódico 5N, se agita todavía durante 1 hora y el ácido nitroso en exceso se descompone mediante adición de ácido sulfamínico. La solución de sal de diazonio así formada se adiciona a gotas de 10 a 20 grados a
  10. una solución de 25 gramos de ácido 2-amino-8-hidroxinaftalín-6-sulfónico en 200 cc de agua y 12 cc de solución de hidróxido sódico 10n. Mediante adición a gotas simultánea de ulterior solución de hidróxido sódico se mantiene el valor de pH de la mezcla de 4,0 a 4,5. A continuación se agita hasta
  15. que finaliza la copulación, se completa la precipitación del colorante mediante adición de cloruro sódico y se filtra. Luego el género del filtro se suspende en 200 cc de solución de cloruro sódico al 5%, se adiciona a gotas a la suspensión obtenida solución de hidróxido sódico hasta que muestra un
  20. valor de pH de 8, se agite durante 1 hora y se filtra. El género del nuche obtenido se lava con solución de cloruro sódico acuosa y se seca. Se obtiene una mezcla de los colorantes de la fórmula precedente. Esta mezcla de colorante tiñe textiles de lana, seda y/o poliamidas sintéticas en ba-
  25. ño ácido en tonos rojos homogéneos de elevada solidez a la

38 68 54 28



luz.

Si se parte de 4,05 gramos o bien 12,5 gramos de 1-amino-3,4-diclorobenceno y 20,1 gramos o bien 6,7 gramos de N-metil-N-ciclohexilamida de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico y se procede a como ya se ha descrito anteriormente, se obtiene mezclas de colorante rojo asimismo valiosas, sólidas a la luz.

Ejemplo 6

En una solución calentada a 40° de 1,5 gramos del colorante preparado según el ejemplo 1, un gramo de la sal bisódica de ácido dodecildifenileterdisulfónico y 3 cc de ácido acético al 40% en 5.000 cc de agua se introducen 100 gramos de un género de punto de material fibroso de poliámidá-6.6 texturado. Bajo movimiento constante del baño de color se calienta el baño lentamente hasta ebullición y se tiñe durante una hora a temperatura de ebullición. Luego el género teñido se enjuaga a fondo con agua fría y se seca. Se obtiene una tinción rojo brillante de igualdad intachable, buena solidez a la humedad y muy buena solidez a la luz.

20. Ejemplo 7

En un baño de color, que contiene en 5.000 cc de agua, 2 gramos del colorante obtenido según el ejemplo 1 y 3 cc de ácido fórmico al 85%, se introduce a 50° 100 gramos de franela de lana bien humedecida previamente, se lleva al baño en el término de 30 minutos hasta ebullición y se tiñe duran-

386854 28



te 45 minutos a la temperatura de ebullición. Se obtiene bajo agotado total del baño una tinción de lana rojo pura, que se caracteriza por buena solidez a la humedad y una solidez sobresaliente a la luz.

5. Ejemplo 8

- Se disuelven 1,5 gramos del colorante obtenido según el ejemplo 1 en 100 cc de agua de 80°, se adiciona a la solución 0,2 gramos de éter poliglicólico de nonilfenol así como 5 gramos de una mezcla de transferidor de color, que consta de la sal sódica de éter diglicólico de alcohol laurílico sulfatado, N, N-bis-beta-hidroxietil)-amida de ácido graso de aceite de coco e isopropanol en la proporción de peso 9:9:2, el baño de color se diluye con agua fría a 1.000 cc y el valor de pH se regula a aproximadamente 5 con ácido acético.
- 10.
15. Una alfombra afelpada, que consta de un tejido de base sobre yute o fibras de polipropileno, en la que se han incorporado fibras de poliamida-6 o 6.6 como material de pelo o material de velo, se impregna a temperatura ambiente con el baño de color anterior y se exprime sobre un contenido de baño de 300%, calculado sobre el peso seco de la alfombra. A continuación se vaporiza la alfombra en una instalación de vaporizado de alfombras durante 15 minutos con vapor saturado a una temperatura de 98 a 100°. La alfombra teñida se enjuaga con agua fría y se seca.
- 20.
25. Se obtiene una alfombra afelpada roja en forma igual y bien teñida, que muestra una solidez muy buena a la luz,

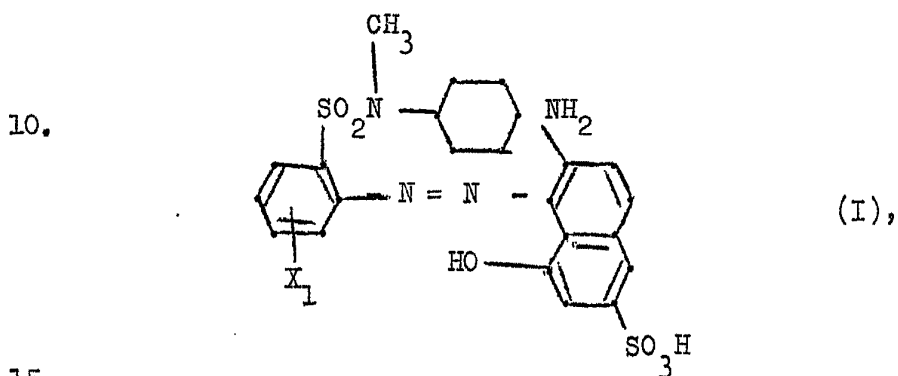
38 685428



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 19309/69 del 29 de Diciembre de 1.969.

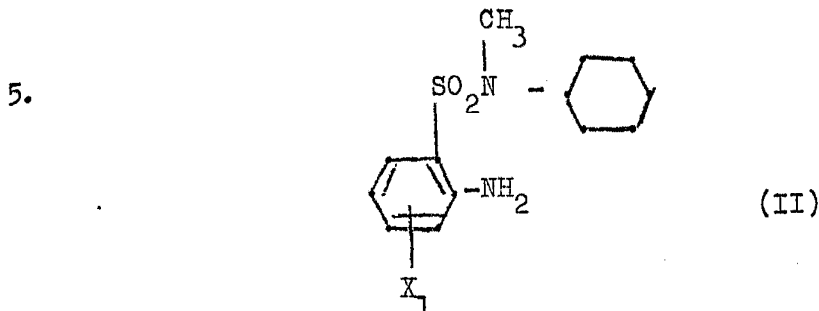
5. 1.- Procedimiento para la preparación de colorantes monoazóicos rojos de la fórmula I



15. en la que

$X_1$  significa hidrógeno o el grupo metílico, caracterizado porque se copula el compuesto de diazonio de una amina de la fórmula II

38 68542 1970



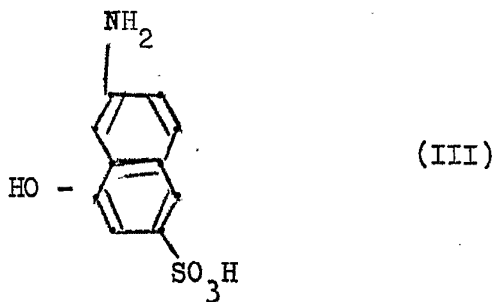
10.

en la que

$X_1$  tiene la significación indicada bajo la fórmula I,

15. en medio desde neutro hasta ácido con un componente de copulación de la fórmula III

20.



25.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización del compuesto de diazonio de una amina de la fórmula II, en la que  $X_1$  representa hidrógeno.

*Handwritten signature or initials.*

1386854



3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de un colorante monoazóico según la reivindicación 1, para teñir y estampar material fibroso orgánico.

5. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por la utilización de material fibroso de poliamida natural o sintética.

5.- Procedimiento para la preparación de colorantes monoazóicos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de Diciembre de 1970

p. a.

JAIMESERN

P. P.

Financiado por el Gobierno

mpc.