

4661
26 MAR. 1974

Int. Cl.:	C09B	R.- 56.886
		Case E. 1840
26 DIC. 1975		
CONCEDIDA		
MEMORIA DESCRIPTIVA		

para solicitar 1er. CERTIFICADO DE ADICION

A nombre de AZIENDE COLORI NACIONALI AFFINI ACNA S.p.A.

entidad italiana

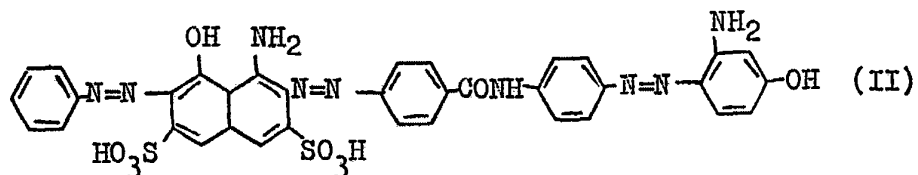
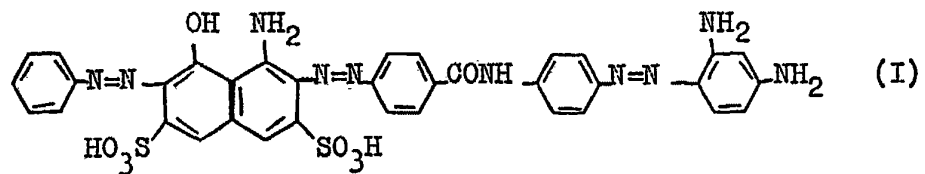
establecida en Largo Guido Donegani, 1/2, Milán, Italia

por: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 408,644, solicitada el 16 de Noviembre de 1.972, por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES TRIAZOICOS SULFONADOS"

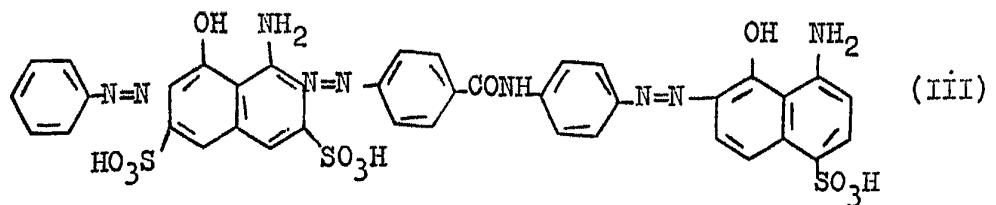
(Clase Internacional C09b)

El presente invento se refiere a mezclas de colorantes trisazoicos hidrosolubles particularmente adecuadas para ser utilizadas en la creación de tonos negros en matices comprendidos entre rojizos y verdosos, sobre fibras celulósicas, fibras nitrogenadas y cuero, así como a procedimientos para su preparación y aplicación en la tinción de los substratos (soportes) previamente mencionados.

Las mezclas colorantes, objeto de este invento, consisten en mezclas, que varían dentro de límites porcentuales restringidos, de los colorantes siguientes:



25



5

Si bien los colorantes (I) y (II) se describen en la solicitud de patentes española principal Nº 408.644, el colorante (III) no ha sido descrito con anterioridad y constituye un objeto adicional de esta solicitud de Certificado de Adición, la Sociedad Solicitante, en el curso de sus investigaciones generales con vistas a la sustitución de los colorantes bencidínicos, ha encontrado que las mezclas de los colorantes antes mencionados en las proporciones siguientes:

colorante (I)	35 a 60 %
colorante (II)	35 a 60 %
colorante (III)	5 a 15 %,

20 y más particularmente las mezclas constituidas por 40 a 45% de cada uno de los colorantes (I) y (II), y por aproximadamente 8 a 15% del colorante (III), producen coloraciones de un tono negro, que exhiben las características óptimas, tanto en el aspecto técnico como en el aspecto comercial.

25

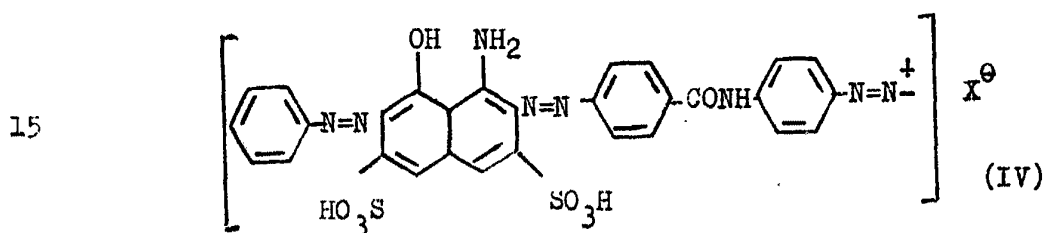
Así, se ha encontrado que el colorante (I) aisladamente considerado o en porcentajes aproximadamente mayores de 70% daba tintes de gran valor en cuanto a tonalidad y pureza, pero que eran inestables frente al ataque de los agentes ácidos y alcalinos, y sobre todo a los vapores ácidos. El colorante (II) aisladamente considerado o en porcentajes mayores de aproximadamente 50%, a su vez, daba coloraciones de gran valor en cuanto a características de solidez generales, pero mostraba una tonalidad que exhibía destellos claramente verdosos, inaceptables en lo que respecta a las exigencias técnicas y comerciales que predominan actualmente. El colorante (III), aun cuando está dotado de características de aplicación particularmente adecuadas para fibras de poliamida naturales y sintéticas, exhibe una tonalidad negra violácea que hace que este colorante sea poco adecuado para cumplir los requisitos actuales del mercado.

Más particularmente, el empleo, en lugar del colorante (III), de otros colorantes de constitución y tonalidad similares, como los obtenidos sustituyendo, por ejemplo, en la fórmula del colorante (III), el resto del ácido 1-amino-8-naftol-4-sulfónico por el resto del ácido 2-amino-5-naftol-6-sul

fónico o por el resto del ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico, no permite obtener las características requeridas por el mercado.

5 Las mezclas de los colorantes objeto de esta invención se pueden obtener bien sea por mezcla-
do mecánico de los tres colorantes I, II y III entre sí en las proporciones arriba indicadas, o bien por un método tecnológicamente mucho más fácil y más rápido, por ejemplo efectuando la copulación final del compuesto disazoico intermedio:

10



20 (en cuya fórmula X^{θ} representa un anión, y preferiblemente un anión de un ácido inorgánico tal como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico) con los tres copulantes: meta-fenilen-diamina, meta-amino-
-fenol y ácido 1-amino-6-naftol-4-sulfónico en las
25 proporciones estequiométricas requeridas y siguiendo

27.2.74

procedimientos de reacción adecuados.

El método que permite alcanzar los resultados óptimos consiste en copular primeramente el compuesto diazoico (IV), a un pH de aproximadamente 8,5 a 9, con la mezcla de los dos copulantes: ácido 1-amino-8-naftol-4-sulfónico y meta-amino-fenol en las proporciones requeridas, y luego, después de una corrección preliminar del pH de la masa de reacción al valor de aproximadamente 7, con la meta-fenileno-diamina.

Las nuevas mezclas de colorantes son excelentes para la tinción de materiales celulósicos, de fibras nitrogenadas naturales y sintéticas tales como algodón y celulosa regenerada, lana, semi-lana, seda, nylon, cuero y papel.

Dichas mezclas permiten crear tonos negros de características de solidez de aplicación y generales excelentes que, en particular, permiten la sustitución del colorante bencidínico Negro Directo Núm. 38, Índice de Color 30.235, en toda la extensa gama de sus aplicaciones.

Los ejemplos que se dan a continuación ilustrarán, sin limitación alguna del alcance del invento, los aspectos más generales de la misma, expresándose las partes indicadas y los porcentajes

indicados en peso, a no ser que se indique otra cosa.

El nuevo compuesto (III) puede obtenerse copu-
lando el compuesto diazoico (IV) con ácido 1-amino-8-naf-
tol-4-sulfónico a un pH de aproximadamente 8,5-9 y una
temperatura comprendida entre 3°C y 7°C.

EJEMPLO N° 1

22,7 partes de 4,4'-diamino-benzanilina, sus-
pendidas en 30 partes de agua, y 52 partes de ácido
clorhídrico de 20 grados Beaumé, después de enfriar por
medio de 150 partes de hielo, se tetra-azotaron vertien-
do gota a gota sobre ellos 14 partes de NaNO_2 disueltas
en 60 partes de agua, a una temperatura comprendida en-
tre 0°C y 5°C. Después de agitar durante 60 minutos, se
eliminó el exceso de ácido nitroso con ácido sulfámico.

31 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-
-3,6-disulfónico en 100 partes de agua y 13 partes
de NaOH de 36 grados Beaumé se dejaron caer gota a
gota durante 1 hora sobre la solución tetra-azoica,
manteniendo la temperatura en un intervalo compren-
dido entre 2°C y 5°C por medio de hielo, y manteniend-
do el pH entre 1,5 y 1,7.

La masa se dejó luego en agitación durante 16
a 18 horas, dejando que la temperatura se elevase a
10°C-15°C.

Por separado, 8 partes de anilina disuel-
tas en 60 partes de agua y 23 partes de HCl de 20

22.3.74

grados Beaumé se diazotaron con 6,0 partes de NaNO_2 en 25 partes de agua. Después de 30 minutos de agitación, se separó el exceso de ácido nitroso con ácido sulfámico.

5. La solución de diazo-anilina se vertió sobre la masa del producto monoazoico, y se enfrió luego a $3^\circ\text{--}5^\circ\text{C}$ con hielo. Después de ello se elevó rápidamente el pH a 8,5-8,7 vertiendo gota a gota sobre la masa anterior una solución acuosa de Na_2CO_3 que contenía 20% de Na_2CO_3 .

10

Después de permanecer 20 horas a una temperatura comprendida entre 3° y 5°C , y a un pH de 8,5 a 8,7, se observaron sólo justamente trazas de exceso de diazo-anilina.

15

Se vertió luego con rapidez sobre la masa una solución de 2,38 partes de ácido 1-amino-8-naftol-4-sulfónico y 4,32 partes de *m*-aminofenol en 50 partes de agua y 6,7 partes de NaOH de 36 grados Beaumé.

20

La masa se agitó luego durante 30 minutos a una temperatura comprendida entre 5° y 7°C y a un pH de aproximadamente 9. El pH se corrigió luego a aproximadamente 7 por medio de 8 partes de HCl de 20 grados Beaumé y se añadieron luego a la solución 4,32 partes de *m*-fenilendiamina en 20 partes de agua.

25

Se dejó luego el conjunto en agitación du-

rante al menos 5 horas. Una vez finalizada la copu-
lación, la masa se acidificó hasta una mancha acusa-
da sobre el papel de Rojo Congo con 52 partes de
HCl de 20 grados Beaumé. Después de ello, se calentó
5 hasta 80°C en 45 minutos y se mantuvo a esta tempe-
ratura durante 45 minutos. Seguidamente, se filtró
a vacío y se exprimió a fondo.

El producto así obtenido, secado a una tem-
peratura comprendida entre 70° y 80°C durante apro-
ximadamente 24 horas, es adecuado para teñir las fi-
bras celulósicas y poliamídicas en una tonalidad ne-
gra densa, de aspecto brillante y con un tinte roji-
zo.

15 EJEMPLO N° 2

Siguiendo los procedimientos descritos en
el ejemplo 1, pero utilizando, en lugar de 2,38 par-
tes de ácido 1-amino-8-naftol-4-sulfónico (a) y 4,32
partes de metafenilendiamina (b), 1,905 partes del copu-
lante (a) y 4,55 partes del copulante (b) respectiva-
20 mente, se obtuvo un colorante de características de
aplicación similares y que tenía una tonalidad que
exhibía más destellos rojizos.

25 EJEMPLO N° 3

Preparación del colorante (III)

Operando de acuerdo con los procedimientos descritos en el ejemplo 1, se preparó el derivado tetra-azoico de 4,4'-diamino-benzanilina y, después de ello, se llevó a cabo la copulación sobre ácido H (ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico) y la copulación con diazo-anilina.

Sobre la masa diazoica del compuesto diazoico resultante, a un pH de 8,5 a 8,7 y a una temperatura comprendida entre 3° y 5°C, se vertió rápidamente una solución de 23,8 partes de ácido 1-amino-8-naftol-4-sulfónico disueltas en 100 partes de agua y 12 partes de NaOH de 36 grados Beaumé. Esta masa se mantuvo luego en agitación durante un período de tiempo comprendido entre 16 y 18 horas, a un pH de aproximadamente 9 y a una temperatura comprendida entre 15° y 20°C.

EJEMPLO N° 4

0,3 partes de la mezcla de colorantes preparada en el ejemplo 1 se disolvieron en 200 partes de agua purificada caliente, poniéndose luego la solución en un recipiente para tinción adecuado.

Después de ello, se introdujeron en este recipiente 10 partes de un hilo de algodón y se inició

el calentamiento, mientras que se sometía la madeja a agitación, hasta que se alcanzaron gradualmente 90°C. Transcurridos 15 minutos desde el momento en que el sistema había alcanzado dicha temperatura, se
5 introdujeron en el recipiente 3 partes de Na₂SO₄, manteniéndose mientras tanto la madeja todavía en agitación. Se continuó la tinción durante 30 minutos más, después de lo cual se sacó el material teñido del recipiente y se lavó a fondo con agua fría, se-
10 cándolo a continuación. De este modo se obtuvo una coloración negra densa que tenía las características descritas en el ejemplo 1.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Italia, con fecha 27 de Marzo de 1973,
15 bajo el Número 22204 A/73, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

25

Los puntos de invención, propia y nueva, que

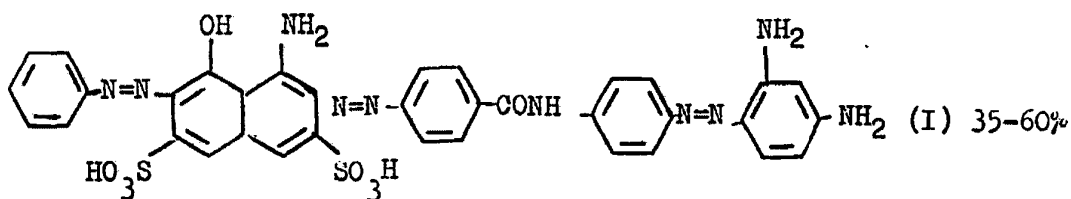
27.2.74

- 11 -

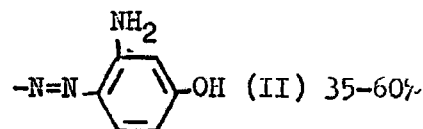
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de 1er. Certificado de Adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 408.644 solicitada el 16 de Noviembre de 1972 por: "Procedimiento para preparar colorantes triazóicos sulfonados", según las cuales para la obtención de mezclas de colorantes triazóicos hidrosolubles constituidas por:

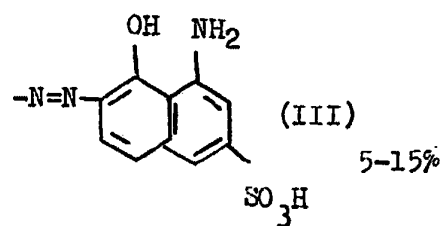
10



15



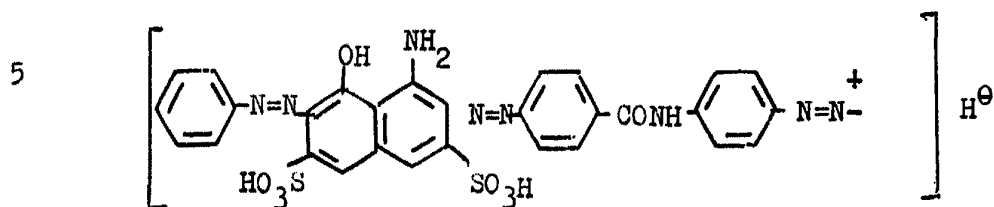
20



25

dichas mejoras están caracterizadas porque el compuesto

disazoico de la fórmula



15

fórmula en la que X^{\ominus} representa un anión y preferiblemente el anión de un ácido inorgánico tal como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico, se somete a copulación primeramente con la mezcla de dos copulantes el ácido 1-amino-8-naftol-4-sulfónico y el meta-aminofenol a un pH de aproximadamente 8,5 - 9, y finalmente se copula con la metafenilendiamina, después de la corrección del pH de la masa de reacción a un valor de aproximadamente 7.

20

2ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 408.644, solicitada el 16 de Noviembre de 1972, por: "Procedimiento para preparar colorantes triazoicos sulfonados.


25

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

Esta Memoria consta de catorce hojas es-
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 26 MAR 1974

P.A.

Fernando de Elizaburu
Per For. 

27.2.74/RTA.-