

434.567

P.- 59.353
Case "E.1966"

Int. Cl.: 609B // D06P

-8 FEB. 1975

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI ACNA S.p.A.

entidad italiana

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

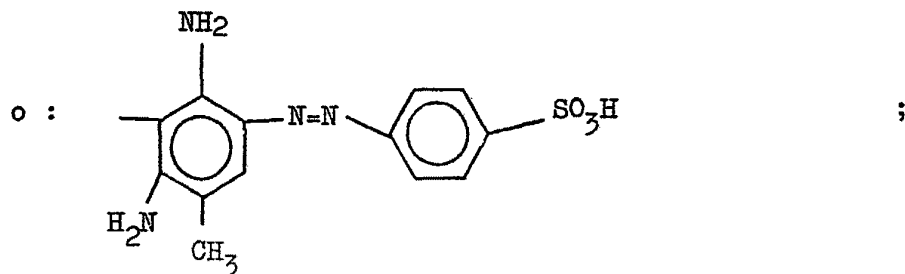
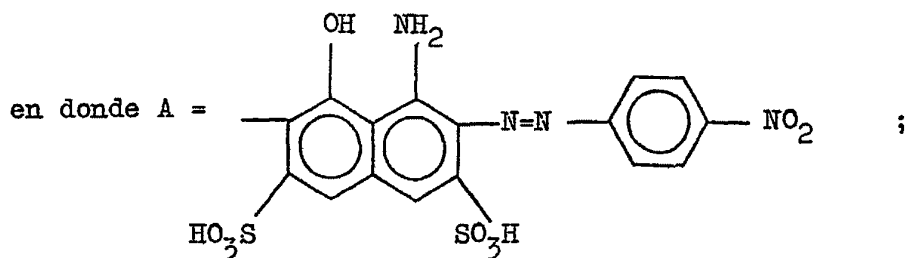
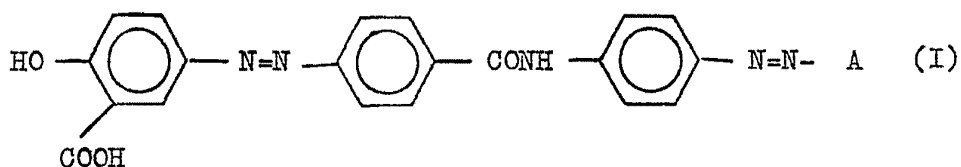
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES AZOICOS
SULFONADOS"

(Clase Internacional C09b)

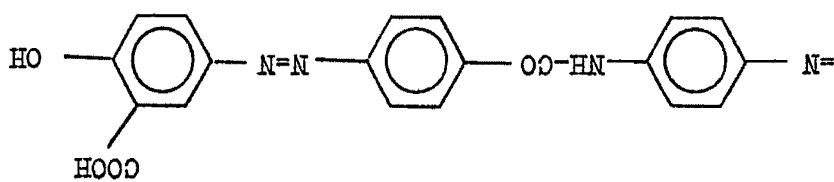
26-12-74.

Este invento se refiere a una nueva serie de colorantes azoicos sulfonados adecuadas para teñir directamente algodón y otras fibras de celulosa, tales como lino, fibras de celulosa regeneradas, cáñamo, yute, y también fibras de poliamida naturales y sintéticas y sus mezclas, cuero y otros materiales similares.

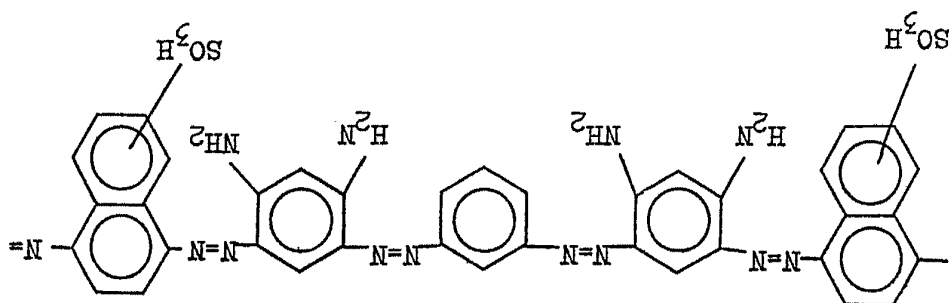
El objeto del presente invento son los colorantes azoicos solubles en agua que tienen la fórmula general:



26-12-74.



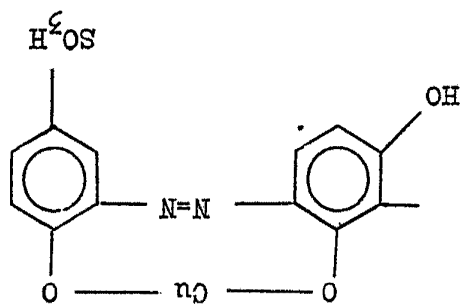
20



15

10

: o



5

: o

Los colorantes directos antes menciona-
dos presentan características de aplicación análogas a
las de los colorantes directos convencionales de la se-
rie bencidínica, sin implicar, sin embargo, ningún peli-
gro toxicológico particular durante el procedimiento pa-
5 ra su preparación.

En efecto, la bencidina y sus derivados,
que se utilizan para preparar colorantes que tienen una
estructura similar a las del invento, son compuestos pe-
ligrosos debido a sus efectos cancerígenos y, en conse-
10 cuencia, el empleo y preparación de los mismos requiere
medidas estrictas sanitarias y de seguridad.

Los colorantes directos que tienen la fór
mula general (I) pueden prepararse de acuerdo con méto-
15 dos ya conocidos en la técnica.

Estos colorantes proporcionan a las fibras
de celulosa azotadas y el cuero tintes de tonos oscuros
que van del verde al marrón.

La aplicación tintórea de los colorantes
20 de la fórmula general (I) se lleva a cabo de acuerdo
con los mismos métodos empleados para los colorantes ben-
cidínicos directos, es decir, a una temperatura compren-
dida generalmente entre 50o y 100oC, en un baño acuoso
que contiene cantidades adecuadas de colorante y desde
25 5 a 20% (con respecto al peso de fibras) de Na₂SO₄ an-

26-12-74.

hidro o de NaCl.

Los Ejemplos siguientes se dan para ilustrar el presente invento industrial aunque sin limitarlo.

5 Cuando no se especifique otra cosa, las "partes" debe entenderse que se expresan en peso.

EJEMPLO 1

10 19,6 partes de ácido sulfanílico puestas en suspensión en 170 partes de agua y 16,7 partes de HCl de 20% Be, y 100 partes de hielo se diazotaron a 0°C vertiendo en ellas, en 20-30 minutos, 7,8 partes de NaNO₂ en solución al 20% (partes/volumen). Se agitó durante 2 horas y el ácido nitroso en exceso se eliminó por medio de ácido sulfámico. La masa de diazotación se
15 vertió, en 15 minutos sobre una solución de 12,2 partes de m-toluilendiamina en 200 partes de agua, 100 partes de hielo y 22 partes de HCl de 20% Be.

20 El valor del pH se llevó a 5,5-6 por adición gota a gota en 1 hora de una solución de 20,7 g de NaHCO₃ en 200 partes de agua. Se agitó durante toda la noche. Durante la mañana siguiente se calentó a 40-45°C, y se añadieron 140 partes de una solución acuosa de Na₂CO₃ al 10% (partes/peso), siendo el valor del pH 9-9,5; una vez se completó la solución, se enfrió
25 hasta 10°C con hielo y a esto se le mezcló la masa dia-

26-12-74.

zomonoazoica, preparada separadamente por copulación de 4,4'-diaminobenzanilida con ácido salicílico, como se especifica más adelante. La temperatura era de 10°C y el valor del pH aproximadamente 8. Se agitó durante toda la noche. A la mañana siguiente se calentó a aproximadamente 70°C, se acidificó con 28 partes de HCl de 20g Be y se salificó al 10% (partes/volumen) con 300 partes de sal de gema. Se filtró bajo vacío y lavó con salmuera al 10%. Se exprimió con cuidado. El producto así obtenido, secado a 70-80°C durante 24 horas, tiñe las fibras de celulosa con tonos pardo-amarillento.

La masa diazo-monoazoica antes citada se preparó como sigue:

22,7 partes de 4-4'-diaminobenzanilida, puestas en suspensión en 100 partes de agua y 52 partes de ácido clorhídrico de 20g Be, después de enfriar con 100 partes de hielo, se tetraazotaron por adición gota a gota, a 0-5°C, de una solución de 14 partes de NaNO_2 en 60 partes de agua. Después de agitación durante 60 minutos el ácido nitroso en exceso se eliminó por medio de ácido sulfámico.

Se disolvieron 15 partes de ácido salicílico en 150 partes de H_2O y 14,6 partes de NaOH de 36g Be. La solución resultante, añadida a 5 partes de Na_2CO_3 como una solución al 20% (partes/volumen) y enfriada a

26-12-74.

0-20C, con 50 partes de hielo, se mezcló rápidamente (en aproximadamente 2 minutos) a la masa tetraazoica. Se vertieron 15 partes de Na_2CO_3 con una solución al 20% (partes/volumen) en una hora. La temperatura era 0-20C y el valor del pH aproximadamente 9. Finalmente se agitó durante 2 horas hasta completar la copulación.

EJEMPLO 2

18,9 partes del ácido 2-amino-fenol-4-sulfónico puestas en suspensión en 150 partes de agua y 10,5 partes de ácido clorhídrico de 20% Be se enfriaron con 100 partes de hielo y se diazotaron, a 0-50C, por adición gota a gota, en 30 minutos, de una solución de 7 partes de NaNO_2 en 30 partes de H_2O .

Después de agitar durante 60 minutos, el ácido nitroso en exceso se eliminó por medio de ácido sulfámico.

Se disolvieron 11,6 partes de resorcina en 70 partes de agua y 13,3 partes de NaOH de 36% Be. La masa de diazotación se vertió en 1 hora sobre la solución así obtenida, manteniendo la temperatura a 0-50C con 150 partes de hielo y un valor del pH de aproximadamente 9 con 26,5 partes de NaOH de 36% Be. Se mantuvo en agitación durante 1 hora hasta completar la copulación, después de lo cual se mezcló con una solución de 26 partes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 80 partes de H_2O a 700C; se

25
26-12-74.

añadieron sucesivamente 8 partes de acetato de $\text{Na}_3\text{H}_2\text{O}$. El conjunto se mantuvo durante 3 horas a $35-40^\circ\text{C}$, siendo el valor del pH $5-5,5$. Se salificó al 6% (partes/volumen) con 45 partes de sal gema; el precipitado resultante se filtró bajo vacío y exprimió con cuidado. La torta se trató con 150 partes de agua a 40°C y se solubilizó por adición de una solución de 15 partes de Na_2CO_3 en 70 partes de H_2O , a un pH de aproximadamente 9. Se mantuvo una temperatura de $10-15^\circ\text{C}$, se vertió sobre la masa diazo-monoazoica, preparada separadamente por copulación de 4,4'-diaminobenzanilida con ácido salicílico, de acuerdo con el Ejemplo 1. Se mantuvo en agitación durante toda la noche. A la mañana siguiente se calentó a $60-70^\circ\text{C}$ y se acidificó ligeramente hasta rojo Congo con ácido clorhídrico de 20°Be . Se filtró bajo vacío y la torta resultante se exprimió con cuidado.

El producto así obtenido, secado a $70-80^\circ\text{C}$, es aplicable en tinción y estampado sobre fibras de celulosa proporcionando tonalidades pardo-rojizas que presentan una excelente estabilidad a la humedad y a la luz.

EJEMPLO 3

Se expusieron en suspensión 13,8 partes de p-nitroanilina en 50 partes de H_2O y 35 partes de

25
26-12-74.

HCl de 20g Be. Después de añadir 100 partes de hielo se diazotaron al verter rápidamente una solución al 20% (partes/volumen) de 7 g de NaNO_2 a una temperatura de 10°C. Se mantuvo con agitación durante 30 minutos. Se vertió una solución de 39 partes de "ácido H" en 150 partes de H_2O y 14,6 partes de NaOH de 36g Be en 45 minutos a 0-5°C sobre la solución diazoica clarificada, siendo el valor de pH de 0,8-1,1. Se agitó durante toda la noche y el conjunto se vertió sobre la masa diazo-monoazoica preparada separadamente por copulación de 4,4'-diamino benzanilida con ácido salicílico, como se especifica en el Ejemplo 1. Se añadieron 50 partes de hielo y el valor del pH se llevó a 8,5-9 con 16 partes de Na_2CO_3 disueltas en 70 partes de H_2O . Se agitó durante toda la noche. A la mañana siguiente se calentó a 70°C y se filtró bajo vacío. La torta se exprimió con cuidado y secó a 80-90°C.

El producto resultante tiñe las fibras de celulosa y poliamida con un tono verde-azulado con una excelente estabilidad a la humedad y a la luz.

EJEMPLO 4

Se tetraazotaron 20,4 partes de 4,4'-diaminobenzanilida, puestas en suspensión en 45 partes de H_2O y 52 partes de HCl de 20g Be, después de enfriar con 200 partes de hielo, por adición gota a gota a

26-12-74.

0-5°C de una solución de 12,5 partes de NaNO_2 en 50 partes de H_2O . Se agitó durante 1 hora a un valor del pH de 1-1,5. El ácido nitroso en exceso se eliminó por medio de ácido sulfámico.

5 Se disolvieron 13,5 partes de ácido salicílico en 180 partes de H_2O y 6,5 partes de Na_2CO_3 , siendo el valor de pH de 7,5. Después de añadir 100 partes de hielo, el conjunto se vertió en forma de una corriente fina sobre la masa de tetraazotación. El valor del pH se llevó hasta 9-9,5 por medio de 29 partes de Na_2CO_3 .

10 Se mantuvo en agitación durante 3 horas a 0-5°C y se mezcló con una solución que consistía en 17,2 partes del ácido 1-naftilamino-6- ó -7-sulfónico disueltas en 270 partes de H_2O a 40°C y 9,3 partes de NaOH de 36° Be y enfriado con 100 partes de hielo. Se agitó durante toda

15 la noche. A la mañana siguiente el valor del pH se llevó a 2,5 con 42 partes de HCl de 20° Be; después de agitación durante 15 minutos el valor del pH alcanzó 8,5 con 22,5 partes de NaOH de 36° Be hasta completar la copulación. A la masa se añadieron 200 partes de hielo y

20 60 partes de H_2SO_4 de 60° Be y se diazotó por introducción gradual, bajo nivel, de una solución de 11,5 partes de NaNO_2 en 50 partes de H_2O . Se mantuvo con agitación hasta el día siguiente, y el ácido nitroso en exceso se

25 eliminó por medio de ácido sulfámico y se mezcló una sus

pensión, preparada como se describe a continuación:

Se disolvieron 16,3 partes de m-fenilendia
mina en 330 partes de agua y se llevaron a un valor de
pH de 5-5,5 con un poco de HCl de 20g Be. Se añadieron
5 270 partes de hielo y 7,2 partes de nitrito de sodio;
a continuación, en 3 horas, se introdujeron bajo nivel
26,1 partes de HCl de 20g Be diluido en 26,1 partes de
H₂O. La mezcla se acidificó ligeramente hasta rojo Congo.
Se mantuvo con agitación a la temperatura ambiente has-
10 ta el día siguiente.

La masa se salificó al 17% con sal gema
(135 partes), el colorante precipitado se filtró bajo
vacío y se exprimió con cuidado. La torta se puso en
suspensión en 400 partes de H₂O a 90°C, y se homogeneizó
15 y luego se enfrió con 300 partes de hielo.

La masa de copulación se llevó hasta un
valor de pH de 7,5 con 120 partes de NaOH de 36g Be y
se mantuvo bajo agitación hasta el día siguiente. Se ca-
lentó hasta 70°C y se salificó al 3% (partes/volumen)
20 con 90 partes de sal gema. Se filtró bajo vacío y se
exprimió con cuidado. Se secó a 80°C. El colorante así
obtenido tiñe las fibras de celulosa con tonos pardos
con buenas características de estabilidad.

La presente solicitud que corresponde a
25 la presentada en Italia, el 11 de Febrero de 1974, bajo
26-12-74.

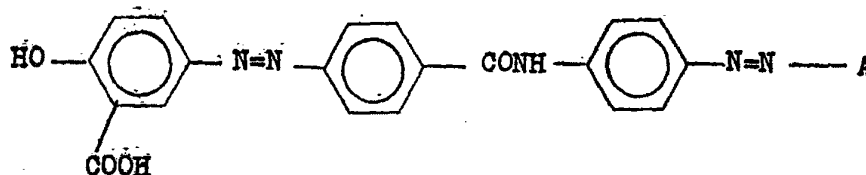
el N^o 20381 A/74, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

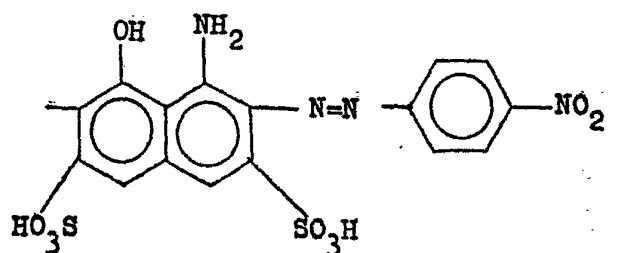
REIVINDICACIONES

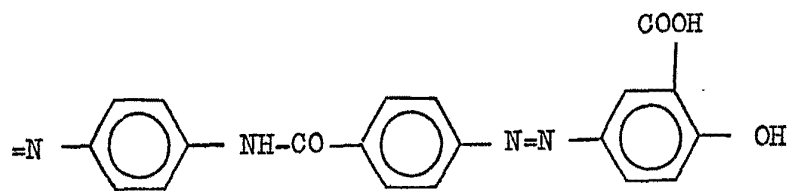
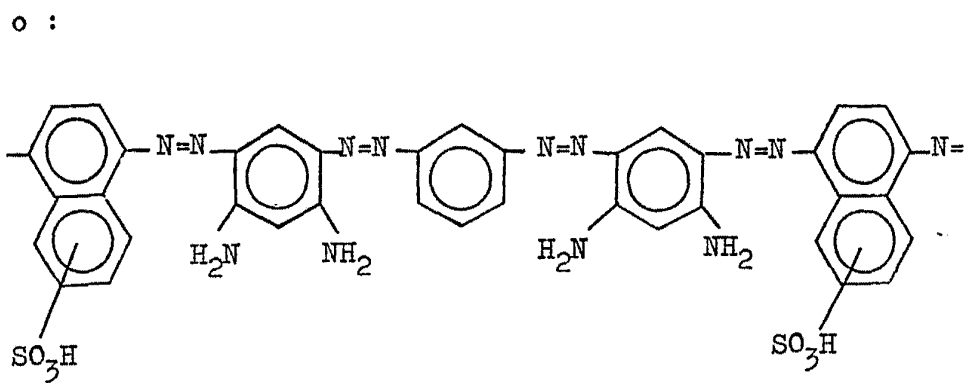
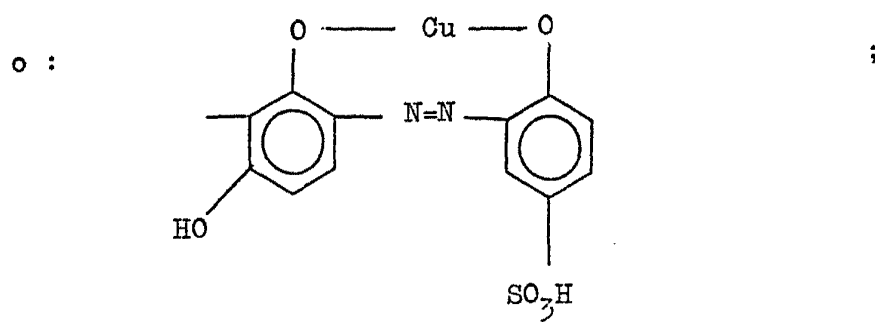
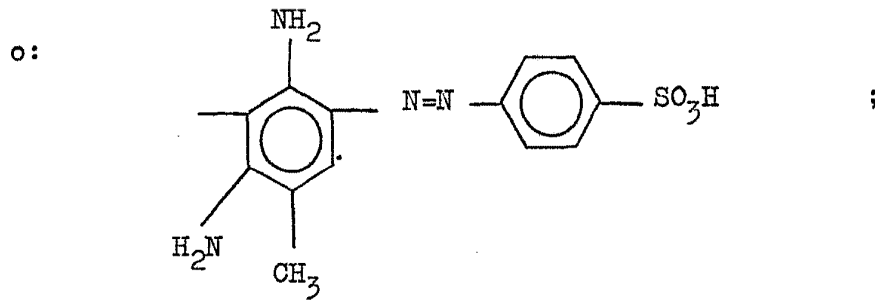
10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1^a.- Un procedimiento para preparar colorantes azoicos sulfonados comprendidos en la fórmula general:



en donde A es

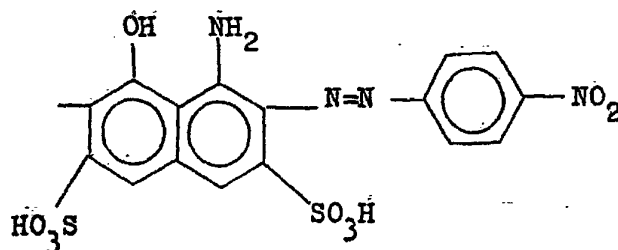




26-12-74.

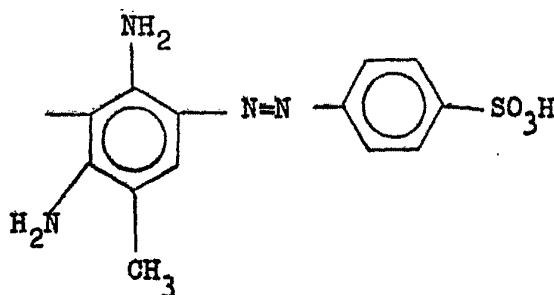
caracterizado porque la 4,4'-diaminobenzanilida tetraazotada se copula en medio alcalino con ácido salicílico y la masa diazo-monoazoica obtenida se copula a su vez en un medio sustancialmente alcalino con el elemento de copulación de fórmula A de acuerdo con métodos sustancialmente conocidos.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en donde A es



15 caracterizado porque la masa diazo-monoazoica obtenida se copula con el compuesto diazoico obtenido a partir de p-nitroanilina diazotada y copulada en medio ácido con "ácido H", como se muestra en el Ejemplo 3.

20 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en donde A es

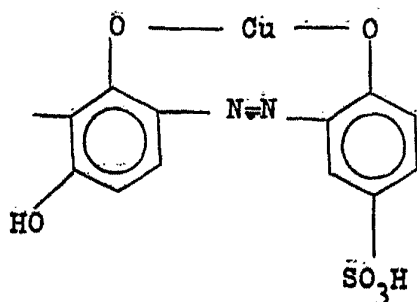


caracterizado porque la masa diazo-monoazoica obtenida se copula con el compuesto diazoico obtenido a partir del ácido sulfanílico diazotado y copulado con m-toluilendiamina en medio ácido, como se muestra en el Ejemplo 1.

5

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en donde A

10

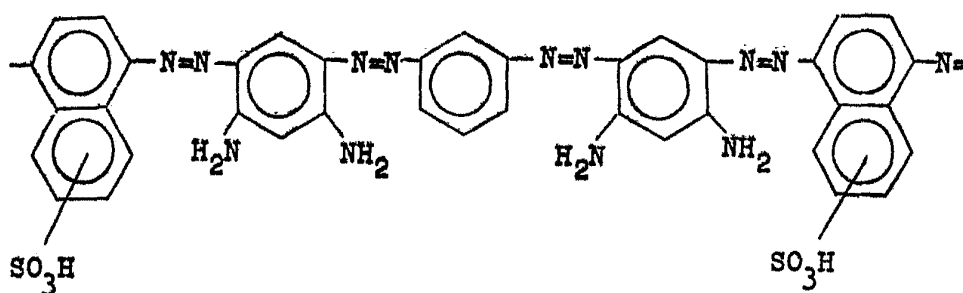


caracterizado porque la masa diazo-monoazoica obtenida se copula con el compuesto diazoico obtenido a partir del ácido 2-amino-fenol-4-sulfónico diazotado y copulado en medio alcalino con resorcina y luego adicionado con sulfato de cobre pentahidratado, como se muestra en el Ejemplo 2.

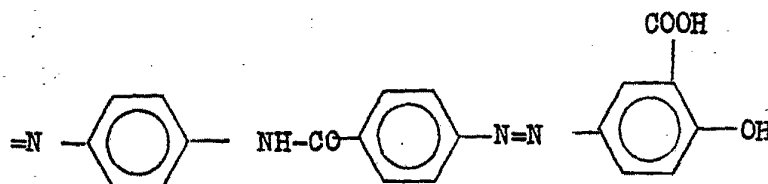
15

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en donde A es

20



25



5

caracterizado porque la masa diazo-monoazoica obtenida se
 copula primeramente en medio alcalino con ácido 1-naftil-
 amino-6- o -7-sulfónico y porque la masa obtenida se diazo-
 ta y copula en medio sustancialmente alcalino con m-fenilén
 10 diamina tetraazótada y copulada en medio ácido, como se
 muestra en el Ejemplo 4.

6ª.- Un procedimiento para preparar colorantes
 azoicos sulfonados.

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

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas
 a máquina por una sola cara.

Madrid, -8 FEB. 1975

P.A.

Alderio de ~~Elavivi~~

Por Fedat,