

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	449157	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		24744 A/75	25 Junio 1.975		Italia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			E09B/D06P		

84	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DIAZOICOS SULFO- NADOS"

71	SOLICITANTE (S)
	Aziende Colori Nazionali Affini ACNA, S.p.A.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	1/2, Largo G. Donegani, Milan (Italia)

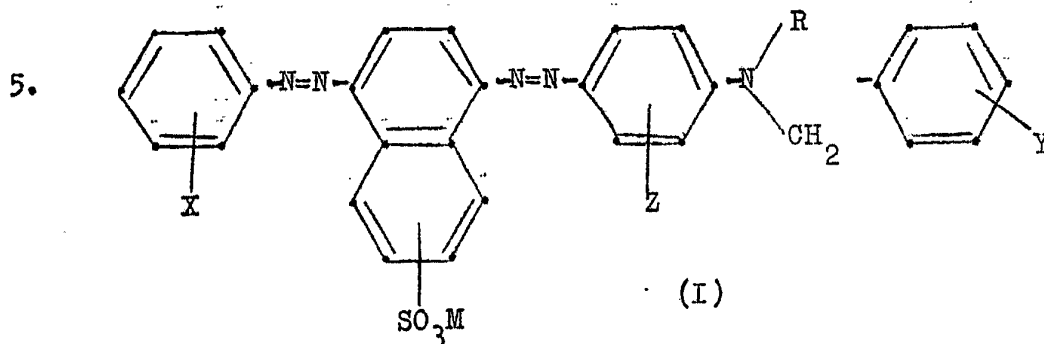
72	INVENTOR (ES)
	Sisto Sergio Papa - Antonino Condo

73	TITULAR (ES)
	Aziende Colori Nazionali Affini ACNA, S.p.A.

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un nuevo grupo de compuestos disazoicos orgánicos de la fórmula



10. en la que

X = -H, -CH₃, -OCH₃, -Cl, -SO₃M, -NO₂;

Z = -H, -CH₃;

Y = -H, -SO₃M;

R = un alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, o

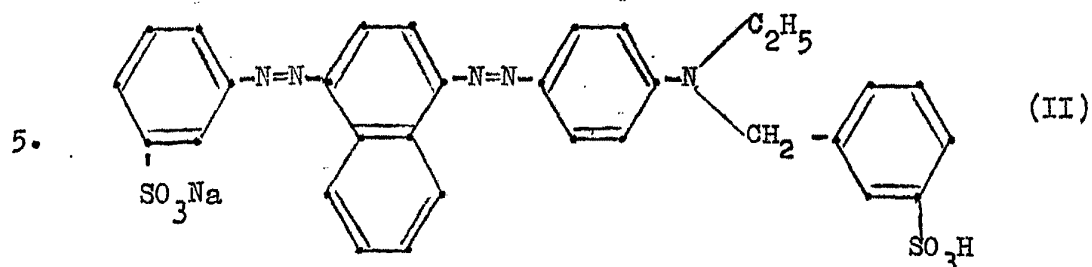
15. -CH₂CH₂-SO₃M, cuando Y es hidrógeno;

M = -H, -Na, -K o -NH₄.

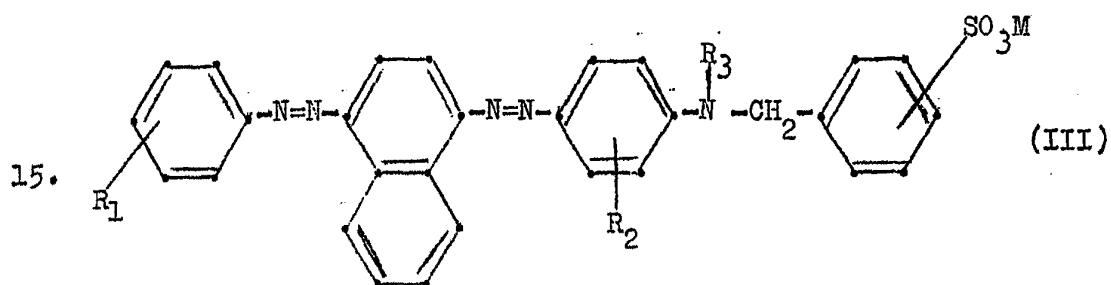
El grupo SO₃M enlazado al anillo naftalénico, ocupa las posiciones 6 o 7.

20. Estos nuevos colorantes ácidos, que contienen, a lo sumo, tres grupos sulfónicos, encuentran una aplicación apropiada como colorantes para fibras poliamídicas naturales y sintéticas como, por ejemplo, lana, seda, superpoliamidas y superpoliuretanos.

25. En el mercado se conocen colorantes para la tinción de fibras poliamídicas naturales y sintéticas que son de estructura similar como, por ejemplo, el colorante de la fórmula:



Se conocen también, por la patente estadounidense nº 3.580.901, colorantes que tienen estructuras similares a las de la fórmula general.



en la que

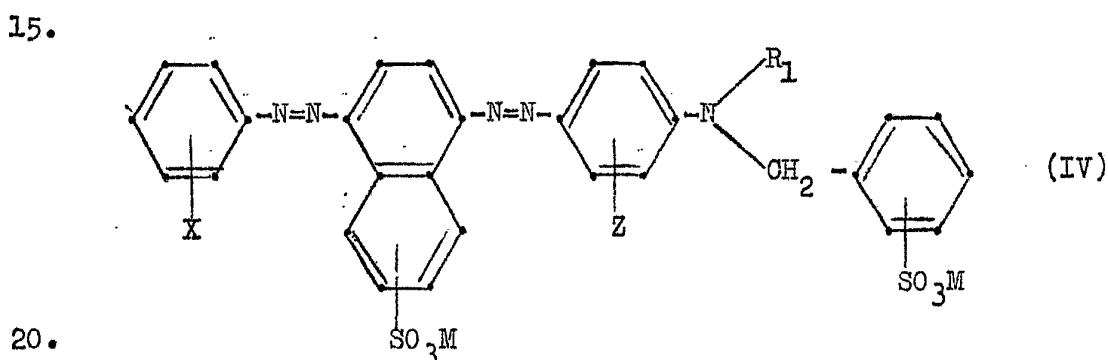
20. $R_1 = -H, -CH_3, -OCH_3$ o cloro;
 $R_2 = -H, \text{ o } -CH_3$;
 $R_3 =$ radical de alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono;
 $M = -H, -Na, -K, \text{ o } -NH_4$.

25. Los colorantes de la fórmula general (I) proporcionan, sobre fibras que contienen nitrógeno, tinciones con tonos que van del rojo al violeta, y se caracterizan por propiedades aplicacionales tales como solidez general, afinidad y uniformidad, que son iguales, por lo menos, a las de los colorantes de las fórmulas (II) o (III); si bien, comparándose con estos últimos colorantes ofrecen la ventaja determinante

y fundamental de no precisar el empleo de alfa-naftilamina, como sucede con los colorantes de las fórmulas (II) y (III), cuya alfa-naftilamina, debido a sus características toxicológicas, requiere cuidado particular y precauciones.

5. Por el contrario, se ha descubierto que los ácidos aminonaftalensulfónicos utilizados en la preparación de los colorantes de la fórmula general (I), no presentan las características tóxicas antes citadas.

10. Resultados tintóreos particularmente apreciables en la tinción de fibras nitrogenadas, desde el punto de vista de intensidad así como de afinidad de los colorantes preparados, se han obtenido con los colorantes de la fórmula general restringida:



en la que

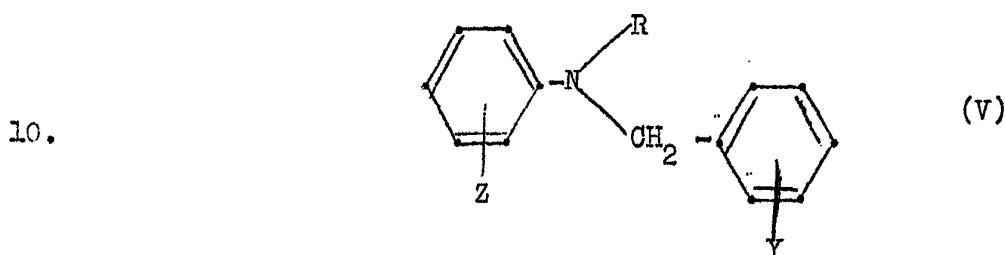
X, Z e M tienen el significado antes indicado para la fórmula general (I) y

25. R_1 representa un radical de alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono.

Los colorantes de la fórmula general (I) se preparan diazando la anilina y sus derivados, como por ejemplo toluidina, anisidina, cloro-anilina, y mediante el acopla-

miento subsiguiente con el ácido 1-amino-naftalen-6(o 7)-sulfónico elegido, diazando luego el compuesto aminoazo así preparado y acoplándolo por último con la bencil-(R)-anilina diversamente substituída elegida.

5. La preparación del componente de acoplamiento terminal de la fórmula general



en la que: Z, Y y R tienen el significado antes indicado en la fórmula general (I),

15. se lleva a cabo siguiendo métodos de por sí conocidos, o sea, mediante bencilación y eventual sulfonación de la -N(R)-anilina y la N-(R)-toluidina elegida (véase tratados sobre "Fundamental Processes of Dye Chemistry" de Fierz-David & Blangley, ed. 1949, de Interscience Publishers Inc., New York, págs. 134 - 137).

20. Estos colorantes se aplican sobre fibras azoadas con procedimientos tintóreos convencionales en un baño ácido o neutro, en presencia de eventuales substancias auxiliares con actividad retardadora e igualizante.

25. Los ejemplos que siguen se ofrecen con fines puramente ilustrativos y no deben tomarse en sentido limitativo del alcance de este invento. Las partes y porcentajes se expresan en peso, a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1

5. Se disolvieron 9,3 partes de anilina (0,1 mol) en 25 partes en volumen de ácido clorhídrico a 20° Bé en 100 partes de hielo y luego se diazó a 0° C con 6,9 partes de nitrito sódico como una solución al 20%.

10. Por separado se preparó una solución de 22 partes (0,1 mol) de ácidos Cleve 1,6 y 1,7 (constituídos por el 40% de ácido 1,6-aminonaftalensulfónico y el 60% de ácido 1,7-aminonaftalensulfónico) en 250 partes de agua y 9 partes en volumen de sosa cáustica a 36° Bé, a la que luego se adicionaron 25 partes de cristales de acetato sódico. En esta solución, enfriada a 0°-5° C, se instiló durante 10 minutos, la solución de diazo anilina, dejándose luego la masa reaccional bajo agitación durante la noche.

15. A continuación se alcalinizó la masa con 25 partes en volumen de sosa cáustica 36° Bé. Luego se adicionaron 8,1 partes de nitrito sódico en forma de una solución al 20% y hielo en una cantidad suficiente para llevar la temperatura a 0°-5° C. Por último se cargaron rápidamente 50 partes en volumen de un ácido clorhídrico 20° Bé.

20. La diazozación del producto monoazoico se llevó a cabo a una temperatura comprendida entre 0° y 5° C durante cuatro horas.

25. Por separado se preparó una solución de 29,1 partes de N-etil-N-(ácido bencil-m-sulfónico)-anilina (0,1 mol) en 200 partes de agua y 20 partes en volumen de sosa cáustica 36° Bé, a la que se adicionó luego 25 partes de cristales de acetato sódico.

Esta solución, después de enfriarse a 5° C, se insti

ló rápidamente en la masa diazo, dejando que se completara la reacción durante la noche. En la mañana se salificó la masa con 130 partes de salgema y luego se filtró bajo vacío lavándose con salmuera.

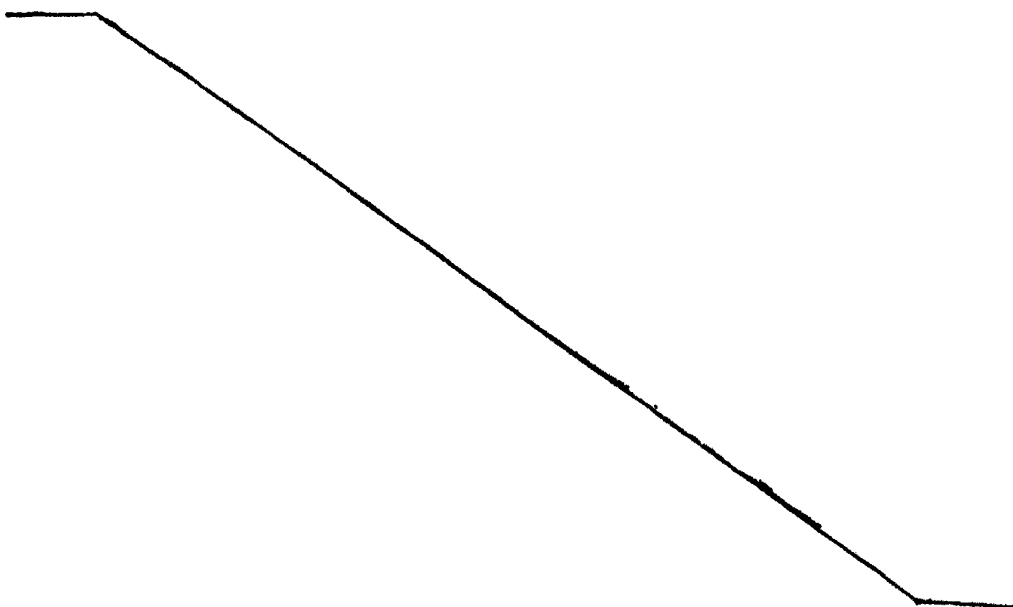
5. EL panel resultante se escurrió a fondo y luego se secó en una estufa a 60° C.

Se obtuvo un polvo oscuro que en forma de solución acuosa en medio ácido, ligeramente ácido o neutro, tiñe nylon y lana con un tono rojo burdeos, de buena solidez a la luz y estabilidad a los tratamientos en húmedo.

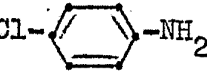
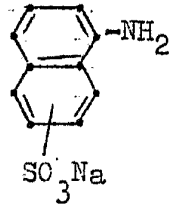
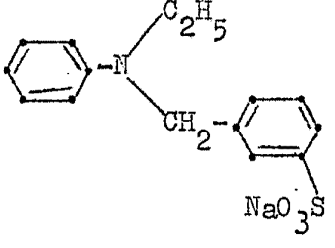
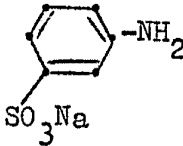
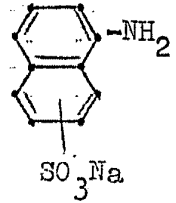
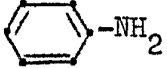
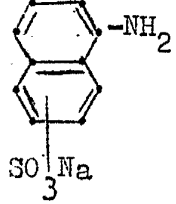

10.

Operando como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando los productos de partida expuestos en la tabla que sigue, se obtuvieron colorantes que sobre fibras poliámídicas proporcionaron tinciones con características aplicacionales análogamente buenas. Las tonalidades se exponen en la columna 5.

15.



T A B L A

Nº.	Componente diazo	1º componente de acoplamiento	2º componente de acoplamiento	Tonalidad sobre poliámidas	
2				Burdeos azulado	
3			"	"	"
4			"	"	Burdeos
5		"	"	"	Burdeos

EJEMPLO 6

Se disolvieron 9,3 partes (0,1 mol) de anilina en 25 partes en volumen de ácido clorhídrico 20^º Bé en 100 partes de hielo y luego se diazó a 0^º C con 6,9 partes de una solución al 20% de nitrito sódico.

Luego se preparó, por separado, una solución de 22,3 partes de ácido 1-amino-6-naftalen-sulfónico en 250 partes de agua y 9 partes en volumen de sosa caústica 36^º Bé, a la que se adicionaron 25 partes de acetato sódico.

A esta solución, enfriada a 0^º-5^º C desde el exterior, se instiló, durante un período de 10 minutos, la solución de diazo anilina y luego se dejó en agitación la mezcla durante 2 horas hasta completada la reacción.

Luego se alcalinizó la masa reaccional con 25 partes en volumen de sosa caústica 36^º Bé, se le adicionaron 8,1 partes de nitrito sódico en forma de una solución al 20%, se enfrió a 0^º-5^º C con hielo y luego se cargó rápidamente con 50 partes en volumen de ácido clorhídrico 20^º Bé. La diazoación del producto monoazólico se completó en 4 horas a 0^º-5^º C.

Al diazo así preparado se adicionaron directamente 22,6 partes de N-etil-N-bencil-m-toluidina; luego se adicionaron lentamente, por partidas, 75 partes de cristales de acetato sódico.

Luego se dejó que se completara la reacción durante la noche (manteniendo la masa bajo agitación a la temperatura del ambiente). La mañana siguiente se filtró la mezcla reaccional bajo vacío y se lavó, después de lo cual el panel escurrido a fondo se secó a 70^º C. De este modo se obtuvo un

polvo oscuro que en un baño ácido o neutro tinte el nylon y la lana con un tono burdeos azulado de buena solidez a la luz y estabilidad a los tratamientos húmedos.

EJEMPLO 7

5. Se disolvieron 9,3 partes (0,1 mol) de anilina en 25 partes en volumen de ácido clorhídrico 20° Bé en 100 partes de hielo y luego se diazó a 0° C con 6,9 partes de nitrito sódico en forma de una solución al 20%.
- Por separado se preparó una solución de 22,3 partes
10. de ácido 1-amino-6-naftalensulfónico en 250 partes de agua y 9 partes en volumen de sosa caústica 36° Bé, a la que se adicionaron luego 25 partes de cristales de acetato sódico.
- A esta solución, enfriada a 0°-5° C, se instiló, durante 10 minutos, la solución de diazo anilina que luego
15. se dejó bajo agitación durante 2 horas hasta completarse la reacción.
- A continuación se alcalinizó la solución con 25 partes en volumen de sosa caústica 36° Bé y se le adicionaron 8,1 partes de nitrito sódico en forma de solución al 20%. Luego
20. se enfrió el conjunto a 0°-5° C con hielo y a continuación se cargaron rápidamente 50 partes en volumen de ácido clorhídrico 20° Bé.
- La diazoación del producto monoazoico se completó durante 4 horas a 0-5° C.
25. Luego se vertió la solución diazo así preparada en una solución de 30,8 partes de N-bencil-N-beta-sulfoetil-m-toluidina en 250 partes de agua, manteniendo el pH a 4-5 con la adición simultánea de NaOH 36° Bé.
- Después de dejar la solución bajo agitación duran-

te la noche (a la temperatura del ambiente) se filtró bajo vacío, se lavó con una solución de sal gema y por último se secó.

5. De este modo se obtuvo un polvo hidrosoluble que en baño ácido o neutro tinte la lana y el nylon con un tono rojo burdeos de buena solidez a la luz y estabilidad a los tratamientos húmedos.

= . =

REIVINDICACIONES

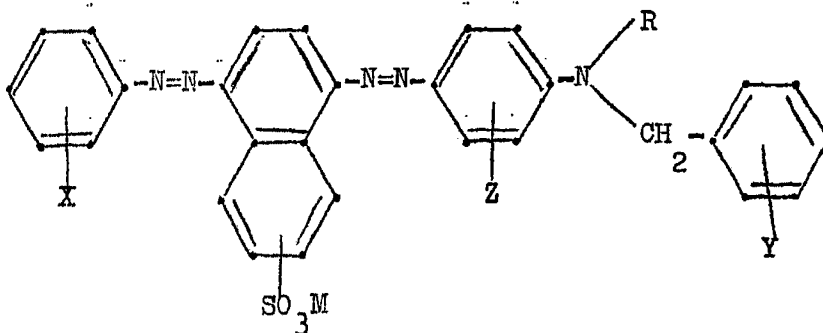
10.

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana Nº 24744 A/75 de fecha 25 de Junio de 1975.

15.

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes diazóticos sulfonados aptos para la tinción de fibras nitrogenadas y que presentan la fórmula general

20.



25.

en la que

- X = -H, $-CH_3$, $-OCH_3$, -Cl, $-SO_3M$, $-NO_2$;
Z = -H, $-CH_3$;
Y = -H, $-SO_3M$;

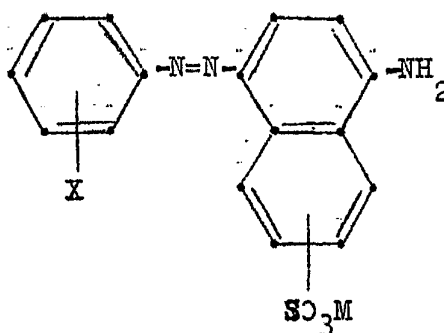
el grupo SO_3M enlazado al anillo naftalénico, ocupa la posición 6 o 7,

R = un alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono o $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}$, cuando Y es hidrógeno;

5. M = $-\text{H}$, $-\text{Na}$, $-\text{K}$ o $-\text{NH}_4$;

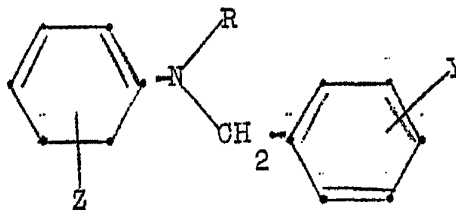
caracterizado porque se diazoa un derivado amínico de la fórmula general:

10.



15.

y el compuesto diazo así obtenido se condensa con un componente de acoplamiento de la fórmula general:



20.

en donde los símbolos tienen el significado antes indicado.

2. Procedimiento para la preparación de colorantes diazoicos sulfonados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25.

Madrid, a

23 JUN 1976

P. a.

J. J. JAINES SERN

P. a.

Firmado: JOSE L. MORA