



225397

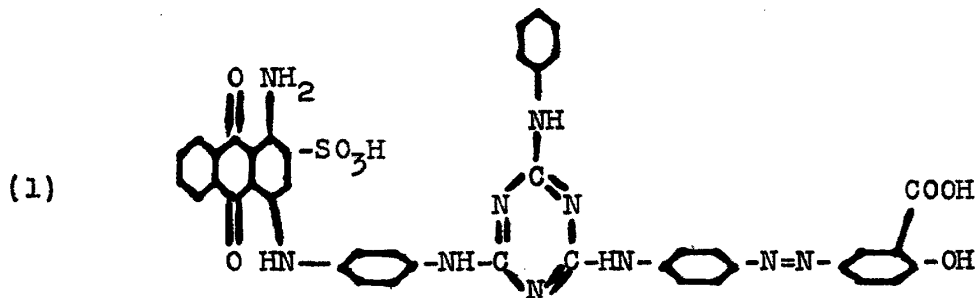
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DIRECTOS DE LA SERIE DE LAS TRIAZINAS", a favor de CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

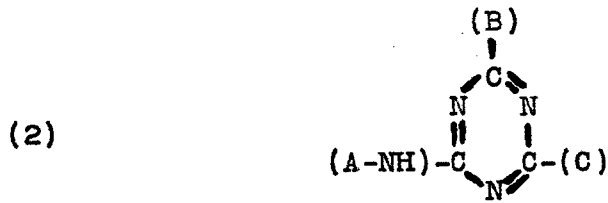
La presente invención se refiere a nuevos colorantes directos de la serie de las triazinas que, como por ejemplo el colorante de la composición



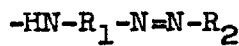


225397

corresponden a la fórmula



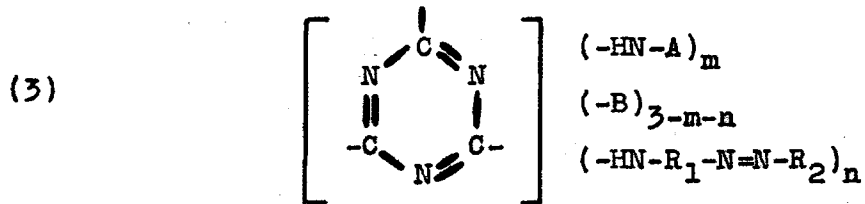
en la cual (A-NH)- significa el radical de un ácido l-amino-antraquinon-2-sulfónico, cuyo núcleo de antraquinona está enlazado en posición 4 con el grupo -NH-, por un eslabón de puente, mediante un radical arilo exento de substituyentes con enlaces dobles, presentando a lo menos uno de los radicales (B) y (C) la composición



siempre que sólo uno de los radicales (B) y (C) corresponda a esta fórmula, siendo el otro un radical de la composición

10. A-NH- ya indicada, o un radical enlazado por un grupo amino con el anillo de triazina, a lo sumo bicíclico de la serie de los bencenos, a cuyo efecto R<sub>1</sub> representa un radical benceno enlazado en posición 1 con el grupo azo y en posición 4 con el grupo -HN-, y R<sub>2</sub> un radical benceno que contiene en posición para con respecto al grupo azo un grupo oxi, y en posición orto con respecto a este último un grupo de ácido carbónico.
- 15.

Los nuevos colorantes, por lo tanto, presentan la composición





225397

5 D 16

en la cual significan

(-HN-A) el radical de un ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico, cuyo núcleo de antraquinona está enlazado en posición 4 con el grupo -NH-, por un eslabón de

5. puente, mediante un radical arilo exento de sustituyentes con enlaces dobles,

R<sub>1</sub> un radical benceno enlazado en posición 1 con el grupo azo, y en posición 4 con el grupo -NH-,

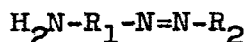
10. R<sub>2</sub> un radical benceno que contiene en posición para con respecto al grupo azo un grupo oxi, y en posición orto con respecto a este último un grupo de ácido carboxílico,

15. B un radical a lo sumo bicíclico de la serie de los bencenos enlazado por un grupo amino con el anillo de triazina, y

m y n sendos números enteros por valor de a lo sumo 2, a cuyo efecto la suma de m+n importa a lo sumo 3.

20. Se llega a estos nuevos colorantes mediante substitución de los átomos de halógeno de un halogenuro de cianuro, preferentemente del cloruro de cianuro, por radicales de aminas, a cuyo efecto son substituídos uno a dos átomos de halógeno

25. por el radical de un ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico que está enlazado en posición 4, por un eslabón de puente, con un radical aminoarilo exento de substituyentes con enlaces dobles, uno a dos átomos de halógeno por el radical de un aminomonoazocolorante de fórmula



en la cual R<sub>1</sub> representa un radical benceno enlazado en posición 1 con el grupo azo, y en posición 4 con el grupo H<sub>2</sub>N, y



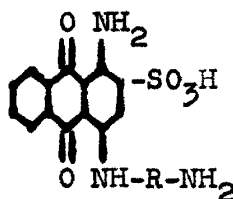
225387

5.  $R_2$  significa un radical benceno que contiene en posición para con respecto al grupo azo un grupo oxi, y en posición orto con respecto a este último un grupo de ácido carboxílico, y el tercer átomo de halógeno, eventualmente aún remanente, por el radical de una amina de la serie de los bencenos, a lo sumo bicíclico, y a cuyo efecto como última fase reaccional tiene lugar una transposición con un ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico de la composición indicada.

10. Los antraquinoncompuestos que aquí han de utilizarse como materias de partida, contienen en posición 1 del núcleo de antraquinona un grupo amino, en posición 2 un grupo de ácido sulfónico y en posición 4 un eslabón de puente, preferentemente, un grupo -NH-. El eslabón de puente está enlazado con un radical aminoarilo que no contiene substituyentes con enlaces dobles, o sea que, por ejemplo, no contiene grupos de ácido sulfónico, de ácido carboxílico, o grupos nitro, pudiendo no obstante contener substituyentes sin enlaces dobles, por ejemplo átomos de halógeno, como cloro. Se logra buenos resultados con los antraquinoncompuestos de la composición

15.

(4)

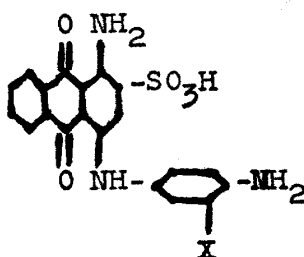


20. en la cual R significa un radical de preferencia monocíclico de la serie de los bencenos, particularmente un radical benceno, con el cual ambos grupos amino están enlazados en posición para. Preferentemente son utilizados los antraquinoncompuestos de fórmula



25397

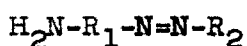
(5)



en la cual X significa hidrógeno, o cloro.

Sabido es que en los compuestos del tipo de las fórmulas (4) y (5) tan sólo el grupo amino primario enlazado con el núcleo de benceno, reacciona con los átomos de halógeno de los halogenuros de cianuro. Como ejemplos de materias de partida apropiadas de las fórmulas (4) y (5) se cita ácido 1-amino-4-(3'-cloro-4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico y, particularmente ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico.

10. Antes de que tenga lugar, como última fase reaccional, la condensación con un antraquinoncompuesto de la naturaleza indicada, se condensa el halogenuro de cianuro en a lo menos un átomo de halógeno con un aminoazocolorante de fórmula



15. en la cual  $\text{R}_1$  representa un radical benceno enlazado en posición 1 con el grupo azo y en posición 4 con el grupo amino, y  $\text{R}_2$  significa un radical de benceno que contiene en posición para con respecto al grupo azo un grupo oxi, y en posición orto con respecto a éste un grupo de ácido carboxílico. Los
20. radicales benceno  $\text{R}_1$  y/o  $\text{R}_2$  pueden contener aun substituyentes ulteriores, por ejemplo grupos alcoilo o alcoxi de bajo peso molecular, como grupos metilo o metoxi. Como ejemplos se menciona los siguientes compuestos:



225397 DIC. 1933

- Acido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobencen-3'-carboxílico,
- ácido 2-cloro-4-amino-4'-oxi-1,1'-azobencen-3'-carboxílico,
- ácido 2-metil-4-amino-5-metoxi-4'-oxi-1,1'-azobencen-3'-carboxílico,
- ácido 4-amino-4'-oxi-5'-metil-1,1'-azobencen-3'-carboxílico,
- 5. ácido 2-metil-4-amino-5-metoxi-4'-oxi-3'-carboxi-1,1'-azobencen-5'-sulfónico.

Como aminas de la serie de los bencenos a los que eventualmente, se ha de recurrir igualmente para la condensación, o sea, siempre que sea transpuesta una molécula de halogenuro de cianuro con sólo una molécula del aminoantraquinoncompuesto y del aminomonoazocolorante cada vez, entra en consideración el propio aminobenceno, así como aminobencenos substituídos en el núcleo, por ejemplo cloro- o metilaminobenceno, además N-metilaminobenceno, N-etilaminobenceno, ácido aminobencen-3- o -4-sulfónico, ácido aminobencen-3- o -4-carboxílico, ácido 1-amino-4-oxibencen-3-carboxílico; además también aminas condensadas de la serie de los bencenos, como por ejemplo ácido 1-(4'-aminobenzoilamino)-4-oxibencen-3-carboxílico.

20. En atención al orden aquí prescrito para las diversas fases de condensación, los tres átomos de halógeno del halogenuro de cianuro pueden ser substituídos por radicales de aminas, por ejemplo del siguiente modo.

1 mol de halogenuro de cianuro es transpuesto con:  
 I. 1 mol de un compuesto de fórmula  $H_2N-R_1-N=N-R_2$

2 moles de un compuesto de fórmula  $H_2N-A$

25. II. 2 moles de un compuesto de fórmula  $H_2N-R_1-N=N-R_2$

1 mol de un compuesto de fórmula  $H_2N-A$

III. 1 mol de un compuesto de fórmula  $H_2N-R_1-N=N-R_2$

1 mol de un compuesto de fórmula B

1 mol de un compuesto de fórmula  $H_2N-A$

225397



(La significación de A, B, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> resulta de las indicaciones anteriores).

5. Según la invención, al preparar los nuevos colorantes, se efectúa en último lugar la condensación con el aminoantraquinoncompuesto. Pero, a pesar de ello existen, con respecto al orden, aun diferentes posibilidades. En el caso I el producto de condensación a base de 1 mol de halogenuro de cianuro y de 1 mol de aminoazocolorante puede ser condensado con dos moles del aminoantraquinoncompuesto, o en dos fases con un mol de un compuesto de esta índole cada vez.

10. Los productos de condensación a base de 1 mol de halogenuro de cianuro y 2 moles de aminoazocolorante, a utilizar en el caso II, pueden obtenerse en una fase reaccional única, siempre que se utilice 2 moles del mismo aminoazocolorante. Pero, generalmente es ventajoso condensar primero sólo un mol de tal aminoazocolorante con el halogenuro de cianuro y hacer reaccionar el producto así obtenido con un segundo mol del aminoazocolorante, particularmente entonces, cuando se aplica 2 aminoazocolorantes distintos.

15. Para el caso III se necesita el producto de transposición a base de 1 mol de halogenuro de cianuro, 1 mol de aminoazocolorante y 1 mol de una amina de la serie de los bencenos para la condensación con el aminoantraquinoncompuesto. Tales productos de transposición son preparados, ventajosamente, condensando el halogenuro de cianuro primero con el aminoazocolorante y seguidamente con la amina del tipo B.

20. Convenientemente se lleva a cabo todas las condensaciones con valores pH de entre 5 y 7. Según las materias de partida, puede ser ventajoso aumentar un poco el pH de fase a fase. Es generalmente recomendable mantener el pH lo más cons-
- 25.
- 30.



225397

tante posible en las diferentes fases, lo cual resulta bien posible por continua verificación y neutralización del halogenohidracido que va quedando libre, por ejemplo mediante carbonatos alcalinos o hidróxidos alcalinos.

5. El presente procedimiento conduce a colorantes que se distinguen por composición homogénea y tonos puros de color, presentando también por lo demás valiosas propiedades tintóreas, por ejemplo una buena solidez a la luz, una buena solidez al agua y lavado, así como un buen poder igualador.
10. Los colorantes obtenibles según el presente procedimiento son apropiados para el teñido y la estampación de diversos materiales, por ejemplo de origen animal, como lana, seda o cuero, pero particularmente de fibras que contienen celulosa, como lino, algodón, seda artificial o lana celulósica a base de celulosa regenerada. Si los colorantes contienen grupos que forman complejos metálicos, por ejemplo agrupaciones de ácido o-oxicarboxílico, entonces pueden ser tratados en substancia o sobre la fibra con medios que ceden metal, preferentemente medios que ceden cobre.
15. En los siguientes ejemplos, si no se observa otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las indicaciones que se encuentran aquí relativas al número de moles de las diversas materias a transponer entre sí, deben concebirse no sólo en el sentido propiamente dicho de esta concepción, según la cual 1 mol significa el número de gramos correspondiente al peso molecular, sino como puros números proporcionales, a cuyo efecto la cantidad absoluta puede ser variada aunque se conserve la proporción molecular prescrita.
- 20.
- 25.
- 30.



225307

E J E M P L O 1.

5. A una suspensión fina de 18.5 partes de cloruro de cianuro en 500 partes de agua glacial se adiciona bajo agitación enérgica una solución de la sal sódica de 25.7 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobencen-3'-carboxílico en 600 partes de agua, manteniendo la temperatura a 0-5° por adición de hielo. Por simultánea adición a gotas de solución diluída de hidróxido sódico se mantiene el pH entre 5 y 6. Al cabo de aproximadamente 30 minutos ha quedado terminada la primera
10. condensación. Por cautelosa adición de solución diluída de hidróxido sódico el pH es ajustado a 6.5, seguidamente son añadidas 9.3 partes de aminobenceno, haciendo subir la temperatura a 40°. Se agita durante 2 horas a esta temperatura. Durante este tiempo desciende el pH ordinariamente a aproximadamente 5.5. Se vuelve a ajustar a 6.5, se agrega una solución de la sal sódica de 40.9 partes de ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico en 1000 partes de agua caliente y se apura la mezcla reaccional a ebullición débil. Bajo enfriamiento de reflujo se mantiene durante 48
15. horas en ebullición, cuidando, por adición de solución diluída de hidróxido sódico que el pH siempre quede mantenido entre 6.0 y 6.8.

Entonces se adiciona 20 partes de carbonato sódico a la mezcla reaccional y se precipita el colorante mediante

25. sal. Tíñe algodón y seda artificial de viscosa en tonos de un puro verde amarillento de buena solidez a lavado y luz. Por tratamiento posterior con medios que ceden cobre, el tono de color es desplazado hacia el verde-amarillo y las solideces a humedad son mejoradas notablemente.

30. Si se reemplaza en el ejemplo anterior, en la segunda



condensación, las 9.3 partes de aminobenceno por 15.3 partes de 4-oxi-3-carboxiaminobenceno, entonces se obtiene un colorante muy semejante.

Si se utiliza, para la condensación en el tercer átomo de halógeno del cloruro de cianuro, en lugar de las 40.9 partes de ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico, 44.4 partes de ácido 1-amino-4-(3'-cloro-4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico, entonces se obtiene un colorante con propiedades similares.

10. E J E M P L O 2.

Se prepara, partiendo de 18.5 partes de cloruro de cianuro y 25.7 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobencen-3'-carboxílico, el producto de condensación primario según las indicaciones del ejemplo 1. A esta mezcla reaccional entonces se adiciona, a un pH de 6.5, ulteriores 25.7 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobencen-3'-carboxílico, disuelto como sal sódica en 300 partes de agua, agitando bien durante 2 horas a 40°. Por simultánea adición de solución diluída de hidróxido sódico se mantiene el pH siempre entre 6.0 y 6.5.

20. Entonces se añade 40.9 partes de ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico, disuelto como sal sódica en 1000 partes de agua, manteniendo la mezcla reaccional en débil ebullición durante 60 horas, bajo agitación y enfriamiento con reflujo.

25. Con 20 partes de carbonato sódico la mezcla reaccional es alcalinizada y el colorante formado es precipitado con cloruro sódico. Tíñe la fibra celulósica en tonos de un verde amarillento puro, sólidos a la luz, que por cuprificación posterior o teñidos según el procedimiento tintóreo de cuprificación posterior en baño único, resultan aún más amarillen-

30.



225397

tos marcadamente mejorados con respecto a las solideces a la humedad.

E J E M P L O 3.

5. A partir de 18.5 partes de cloruro de cianuro y 25.7 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenceno-3'-carboxílico se prepara el producto de condensación primario según las indicaciones del ejemplo 1. A esta mezcla reaccional se adiciona, a un pH de 6.5, 82 partes de ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico, disuelto como sal sódica

10. en 1800 partes de agua, calentando a ebullición y manteniendo a ebullición débil durante 48 horas, bajo agitación y enfriamiento, con reflujo. Adicionando de vez en cuando solución diluída de hidróxido sódico a medida que va progresando la condensación, el pH queda mantenido siempre entre 6.0 y 6.5.

15. Por adición de 20 partes de carbonato sódico la mezcla reaccional es alcalinizada y el colorante formado es precipitado mediante cloruro sódico. Tiñe la fibra celulósica en muy puros tonos verdes de buena solidez a lavado y luz.

E J E M P L O 4.

20. En un baño tintóreo que contiene 1 parte del producto de condensación de cloruro de cianuro ternario, obtenible según el ejemplo 1, en 3000 partes de agua se introduce a 40°, 100 partes de algodón, se tiñe durante una hora bajo aumento de la temperatura a 90°, se adiciona 30 partes de sulfato sódico cristalizado y se sigue tiñiendo durante una hora más a 90-95°. El algodón seguidamente es enjuagado y acabado del modo usual. Ha quedado teñido en tono puro de un verde que tira a amarillo y la coloración se distingue por buenas solideces a humedad y buena solidez a la luz. Por un tratamiento

25. posterior de la coloración con medios que ceden cobre pueden

30.



225397<sup>5 DIG</sup>

ser aún mejoradas las solideces a humedad.

La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

5.

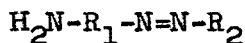
= . = . =

N O T A

10. Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento para la preparación de colorantes directos de la serie de las triazinas, mediante substitución de los átomos de halógeno de un halogenuro de cianuro, c a r a c t e r i z a d o porque uno a dos átomos de halógeno son substituídos por el radical de un ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico que está enlazado en posición 4, mediante un eslabón de puente con un radical aminoarilo exento de substituyentes con enlaces dobles, uno a dos átomos de halógeno por el radical de un aminomonoazocolorante de fórmula

20. en la cual R<sub>1</sub> representa un radical benceno enlazado en posición 1 con el grupo azo y en posición 4 con el grupo H<sub>2</sub>N, y R<sub>2</sub> un radical benceno que contiene en posición para con respecto al grupo azo un grupo oxi, y en posición orto con res-



2253975

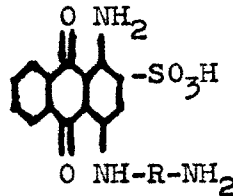


pecto a este último un grupo de ácido carboxílico, y porque el tercer átomo de halógeno que eventualmente quede aún remanente es substituído por el radical de una amina, a lo sumo bicíclica, de la serie de los bencenos, a cuyo efecto tiene lugar, como última fase reaccional, una transposición con un ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico de la composición indicada.

5.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la materia de partida es un ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico de fórmula

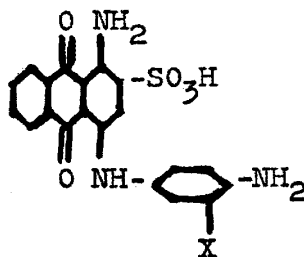
10.



en la cual R significa un radical monocíclico de la serie de los bencenos.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la materia de partida es un ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico de fórmula

15.



en la cual X significa hidrógeno, o cloro.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las materias de partida para la condensación de 1 mol de halogenuro de cianuro con 1 mol de un ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico de la composición in-

20.

225387.50



dicada, son 1 mol del aminoazocolorante y 1 mol de una amina de la serie de los bencenos, aminas monocíclicas de la serie de los bencenos.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se condensa primero el halogenuro de cianuro con el aminoazocolorante, seguidamente con la amina monocíclica de la serie de los bencenos, y luego con el antraquinoncompuesto.

10. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la materia de partida es cloruro de cianuro.

7. Procedimiento para la preparación de colorantes directos de la serie de las triazinas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de catorce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 de Diciembre de 1955.

GIBA SOCIETE ANONYME.

p.a.

**JAIME ISERN MIRALLES**

P. P.

tr: jpt  
o/mp.