



250109

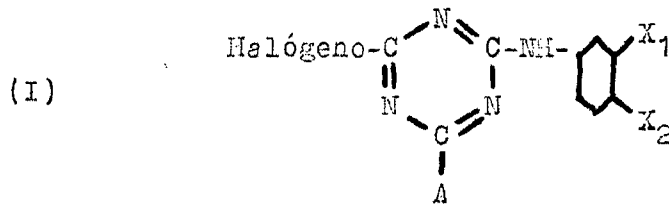
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES MONOAZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILBA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos, valiosos colorantes monozóicos de fórmula



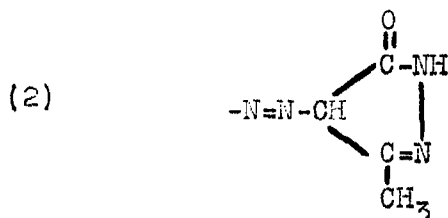
en la que significan

A el radical enlazado por su grupo amino de un ácido aminobencencarboxílico, una de las dos

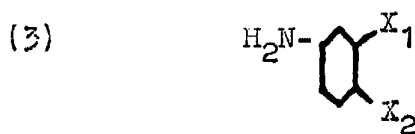
250109



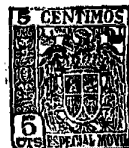
- X un grupo $-SO_3H-$, y la otra
- X preferentemente X_1 , una agrupación de fórmula



5. Para la preparación de los colorantes según la invención se puede partir de correspondientes colorantes, elaborables según métodos de por sí conocidos, que presentan un radical dihalógeno-, particularmente 2,4-dicloro-1,3,5-triazino, y substituir en tales colorantes de diclorotriazina uno de ambos átomos de cloro mediante transposición con un ácido aminobencencarboxílico por el radical correspondiente. Los dihalógenotriazincolorantes a utilizar, al efecto pueden ser obtenidos con arreglo a métodos de por sí conocidos por transposición de colorantes monoazoicos de fórmula
- 10.



- en la que una de ambas X significa un grupo $-SO_3H-$, y la otra X, preferentemente X_1 , una agrupación de fórmula (2) con 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazinas, particularmente con bromuro de cianuro o cloruro de cianuro (2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina) en la proporción molecular de por lo menos 1 : 1, o a base de los componentes de colorante correspondientes que contienen radicales diclorotriazino. Para la preparación de los monozocolorantes de partida de fórmula (2) entran en consideración por ejemplo diazocompuestos a base de ácidos 1-mono-
- 15,
- 20.



acilamino-4-aminobencen-3-sulfónicos y ácidos 1-monoacilamino-3-aminobencen-4-sulfónicos, cuyos radicales acilo después de la copulsión terminada con la 3-metil-5-pirazolona son saponificados con la finalidad de liberar el grupo amino.

5. La condensación de los aminoazocolorantes obtenidos a base de estos componentes que en el radical del diazocomponente contienen un grupo amino acilable, con cloruro de cianuro, ha de llevarse a cabo de tal manera que en el producto de condensación obtenido queden aún remanentes dos átomos de halógeno sustituibles, uno de los cuales es substituído según el presente procedimiento por el radical de un ácido aminobencen-carboxílico.

10. Como ácidos aminobencen-carboxílicos han de mencionarse el ácido aminosalicílico, ácidos metoxi-, cloro-, nitro- o metil-aminobenzoicos, ácidos sulfo-entranílicos, ácido aminortálico, ácido aminoisortálico, ácido p-aminobenzoico y, preferentemente el ácido o- o m-aminobenzoico no ulteriormente substituído.

15. Convenientemente se lleva a cabo la condensación según el invento de estos ácidos aminobencen-carboxílicos con colorantes de dihalógenotriazina bajo empleo de fijadores de ácidos, como carbonato sódico, o hidróxido sódico, y bajo tales condiciones que en el producto terminado quede remanente todavía un átomo de halógeno sustituible, es decir, por ejemplo en disolventes orgánicos, o a temperaturas relativamente bajas, en medio acuoso.

20. Los azocolorantes según la invención pueden ser preparados igualmente de acuerdo con una modificación del procedimiento que acaba de dilucidarse. Esta modificación del procedimiento consiste en condensar los aminomonoazocolorantes

30.

250109



utilizables como materias de partida para la preparación de los diclorotriazincolorantes, que presentan en el radical del diazocomponente un grupo amino scilable, por ejemplo los aminomonozocolorantes obtenibles a base de los componentes antes indicados, con 4,6-dihalógeno-1,3,5-triazinas que contienen en posición 2 el radical de un ácido aminobencensulfónico.

5.

Las dihalógenotriazinas de esta composición pueden ser preparadas con arreglo a métodos de por sí conocidos a base de halogenuros de cianuro, como bromuro de cianuro y cloruro de cianuro, transponiendo por ejemplo 1 mol de cloruro de cianuro con un mol del ácido aminobencencarboxílico antes indicado. Los compuestos de dihalógenotriazina así obtenidos pueden ser condensados con la finalidad de preparación de los monozocolorantes según el invento con aminomonozocolorantes

10.

terminados de fórmula (3), o ventajosamente con ácidos 2,4- o 2,5-diaminobencen-1-sulfónicos utilizables como diazocomponentes para la preparación de colorantes de esta naturaleza.

15.

En la preparación de los colorantes según la invención mediante condensación de uno de los mencionados colorantes aminomonozocicos con cloruro de cianuro y uno de los ácidos aminobencencarboxílicos reseñados, el orden de la condensación las más de las veces puede ser seleccionado potestativamente, mientras que en la preparación por la vía de copulación por regla general las condensaciones necesarias de los productos

20.

de condensación secundarios a utilizar como componente diazoico son llevadas a cabo, preferentemente, de tal manera que primero se efectúa la condensación con el ácido aminobencéico y sólo posteriormente la condensación con el ácido diaminobencensulfónico.

25.

30.

Los colorantes según la invención pueden ser aislados

250109



- y elaborados en preparados tintóreos secos utilizables. El aislamiento según el invento tiene lugar, preferentemente, a las temperaturas más bajas posibles mediante precipitación por sal, por ejemplo en medio intensamente alcalino, particularmente en presencia de fosfato trisódico y filtración. Los colorantes obtenidos mediante filtración del medio de preparación, eventualmente pueden ser secados después de la adición de medios de esterificación; el secado se lleva a cabo, preferentemente, a temperaturas no excesivamente elevadas y a presión disminuida.
- 5.
10. Mediante secado de atomización de toda la mezcla de preparación en ciertos casos pueden ser producidos los preparados secos según la invención directamente, es decir, sin aislamiento intermedio de los colorantes. Los colorantes según la invención presentan una solubilidad imprevisible y sorprendente que supera la solubilidad de los disulfocolorantes correspondientes antes conocidos.
- 15.
- Los nuevos colorantes según la invención son apropiados para la tintura y estampación de los materiales más diversos, particularmente de materiales celulósicos de estructura fibrosa, como lino, celulosa regenerada y, ante todo, algodón.
20. Mediante estos nuevos colorantes son obtenidas tinturas llenas intensas, puesto que los colorantes se desarrollan muy bien en las fibras respectivas. Esto es el caso, particularmente, también para las tonalidades subidas. Estos nuevos colorantes
25. posibilitan la constitución de una gama completa de tonos de un amarillo claro hasta subido. Los colorantes se prestan particularmente para teñir según el procedimiento tintóreo llamado de impregnación, según el cual el género es impregnado con soluciones de colorante acuosas y, eventualmente, asimismo salinas, siendo fijados los colorantes después de un tratamiento
- 30.

250109



alcalino, o en caliente. Este procedimiento y el método tintóreo directo que también es aplicable con muchos de los colorantes obtenidos según el presente procedimiento, lo mismo que el procedimiento de estampación, conducen a tinturas y estampaciones que se distinguen, por regla general, por su pureza e intensidad de tonalidades, por una muy buena solidez a la luz y, ante todo, por eminentes solidez al lavado.

5.

En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

10.

E J E M P L O 1.

A una suspensión finamente dispersada de 18,6 partes de cloruro de cianuro en 100 partes de agua y 200 partes de hielo es adicionada la solución acuosa neutra de 13,7 partes de ácido 2-aminobencen-1-carboxílico a 0°. Por adición a gotas de solución de hidróxido sódico diluido el pH de la mezcla reaccional es mantenido a 6,5 - 7,0. Se agita durante una hora a 0°. Entonces se adiciona la solución neutra de 18,8 partes de ácido 1,4-diaminobencen-3-sulfónico en 200 partes de agua, calentando la mezcla a 40° y manteniendo siempre bajo agitación, durante dos horas a esta temperatura. Por introducción a gotas de solución de hidróxido sódico diluida se cuida de que el pH de la mezcla reaccional quede mantenido siempre entre 6 y 7.

15.

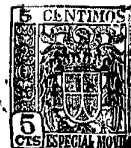
20.

25.

El dicondensado formado es enfriado con 400 partes de hielo a 0°. 27 partes de ácido clorhídrico al 30% son adicionadas a gotas y diazotadas con la solución acuosa de 6,9 partes de nitrito sódico en 300 partes de agua. Al cabo de 2 horas ha quedado terminada la diazotación. Se copula con 9,8 partes de 3-metil-5-pirazolona que es disuelta en 200 partes de agua ba-

30.

250109 12



5. jo adición de 13,5 partes de solución de hidróxido sódico al 30%; se adiciona 20 partes de carbonato sódico; la temperatura es mantenida por adición de hielo a 0°. Después de una agitación durante varias horas, el colorantes es precipitado por adición de cloruro sódico, separado por filtración, y secado.

Tiñe la fibra celulósica según los procedimientos tinteos descritos en los ejemplos 3 y 4 en tonos amarillos que tiran a rojo, sólidos al lavado.

10. Colorantes muy similares, igualmente sólidos al lavado, son obtenidos, utilizando para la primera condensación con cloruro de cianuro en lugar del ácido 2-aminobencen-1-carboxílico el ácido 2-amino-4-sulfobencen-1-carboxílico, o el ácido 2-amino-5-sulfobencen-1-carboxílico, procediendo por lo demás como está descrito antes.

15. EJEMPLO 2.

20. A una suspensión de 18,6 partes de cloruro de cianuro, 200 partes de hielo y 100 partes de agua es adicionada la solución acuosa, neutra, de 18,8 partes de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico a 0°. Por adición de solución de hidróxido sódico diluido el pH de la mezcla reaccional es ventajosamente mantenido a aproximadamente 6. Una vez terminada la condensación, son adicionadas 13,7 partes de ácido 2-aminobencen-1-carboxílico y mantenida la temperatura durante 3 horas a 40°, a cuyo efecto el pH de la mezcla reaccional es mantenido a 6 - 7 mediante adición a gotas de solución de hidróxido sódico diluida.

25. El dicondensado formado es enfriado a 0° con 400 partes de hielo. Se adiciona a gotas 27 partes de ácido clorhídrico al 30% y se diazota con la solución acuosa de 6,9 partes de nitrito sódico en 300 partes de agua. Después de 2 horas ha quedado terminada la diazotación. Se copula con 9,8 partes de

30.

250109



5. 3-metil-5-pirazolona que es disuelta en 200 partes de agua bajo adición de 13,5 partes de solución de hidróxido sódico al 30%; se adiciona 20 partes de carbonato sódico; se mantiene la temperatura mediante adición de hielo a 0°. Después de unas cuantas horas el colorante es precipitado, filtrado y secado. Tíñe las fibras celulósicas según los ejemplos 3 y 4 en tonos amarillos que tiran a verde que son muy bien sólidos al lavado y a la luz.

10. Similares colorantes que tíñen de amarillo que tiran a verde son obtenidos, si se utiliza en lugar de ácido 2-amino-bencen-1-carboxílico los ácidos aminocarboxílicos siguientes:

15. El ácido 3-aminobencen-1-carboxílico,
el ácido 4-aminobencen-1-carboxílico,
el ácido 2-amino-4-etoxibencen-1-carboxílico,
el ácido 2-amino-5-acetaminobenzoico,
el ácido 4-amino-2-oxibenzoico,
el ácido 2-aminobenzoico-4- o -5-sulfónico,
el ácido 5-cloro-2-aminobenzoico,
el ácido aminoftálico, y
20. el ácido aminoisoftálico.

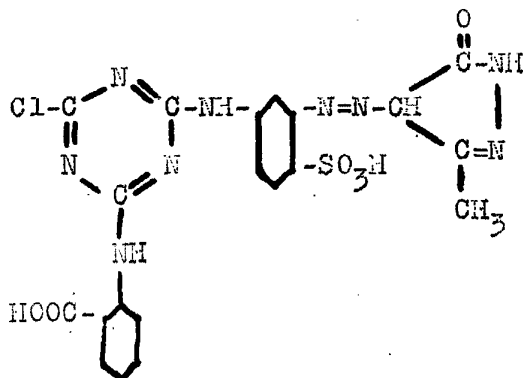
Si se utiliza ácidos aminobenzoicos substituídos por un grupo nitro, entonces se obtiene colorantes que tíñen de un amarillo que tira algo más a rojo.

25. Colorantes con propiedades similares son obtenidos igualmente, utilizando en lugar de las indicadas 18,6 partes de cloruro de cianuro una correspondiente cantidad de bromuro de cianuro.

EJEMPLO 3.

2 partes del colorante de fórmula

250109



son disueltas con 80 partes de fosfato trisódico en 400 partes de agua y diluidas a 4000 partes. Después de la adición de 80 partes de cloruro sódico se introduce en este baño tintóreo

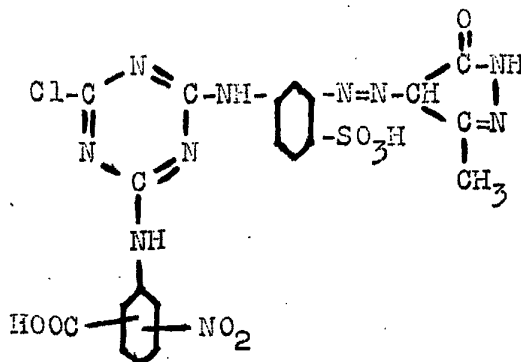
5.

100 partes de un tejido de algodón, se hace subir la temperatura dentro de media hora a 80°, se adiciona otra vez 80 partes de cloruro sódico, se aumenta la temperatura dentro de un cuarto de hora a 80° y se mantiene a esta temperatura durante media hora. Entonces la tintura amarilla que tira a verde, obtenida

10.

es enjuagada y enjabonada durante 15 minutos en una solución al 0,3% hirviendo, de un producto de lavar exento de iones. Presenta excelentes propiedades de solidez.

Si se utiliza en lugar del colorante antes indicado 2 partes del colorante de fórmula



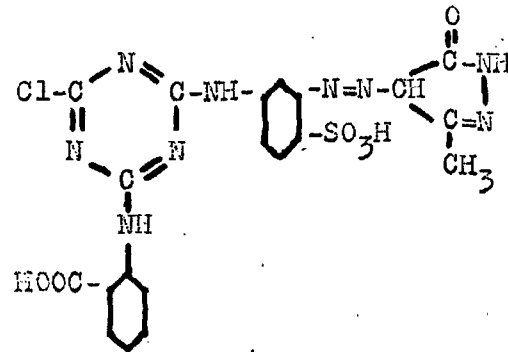
15.

procediendo por lo demás del modo descrito, entonces resulta una tintura amarilla que tira a rojo, sólida a lavado y luz.

250109

E J E M P L O 4.

Una parte del colorante de fórmula



es mezclada con 9 partes de urea disuelta en 100 partes de agua.

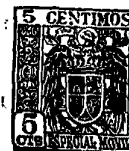
5. Con esta solución se impregna a 80° en el fular un tejido de algodón, exprimiendo el líquido en exceso de tal manera que el género retenga el 75% de su peso en solución de colorante.

10. El género así impregnado es secado, luego impregnado a temperatura ambiente en una solución que por litro contiene 10 gramos de hidróxido sódico y 300 gramos de cloruro sódico, exprimiendo el 75% de absorción de líquido y vaporizando durante 60 segundos a 100 - 101°. Entonces es enjuagado, tratado en solución de bicarbonato sódico al 0,5%, enjuagado, enjabonado durante un cuarto de hora en una solución al 0,3% de un producto de lavar exento de iones, a temperatura de ebullición,
15. enjuagado y secado.

Resulta una coloración amarilla que tira a verde, fijada sólidamente a la ebullición.

20. Si se utiliza en vez de un tejido de algodón un tejido de lana celulósica, entonces se obtiene un buen resultado similar.

Si se lleva a cabo la impregnación con la solución de colorante a 30° en vez del modo escrito a 80°, entonces se obtiene un resultado bueno similar.



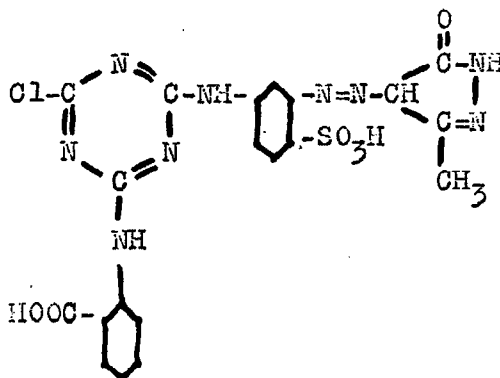
250109

12

Resulta posible obtener con los nuevos colorantes según la invención, tinturas de tonos amarillos claros hasta subidos.

EJEMPLO 5.

Dos partes del colorante de fórmula



5. son hervidas con 28 partes de agua y se añade 20 partes de urea.

Esta solución de colorante es amasada en 50 partes de la concentración descrita a continuación.

Se espolvorea 50 partes de alginato sódico en 880 partes de agua. Seguidamente se incorpora agitando 10 partes de hexametáfosfato sódico, 20 partes de meta-nitrobencensulfonato sódico y 40 partes de carbonato sódico, dejando reposar esta solución durante unas cuantas horas. Después se añade la solución de colorante del modo antes descrito.

10. Con la tinta de estampación así obtenida es estampado un tejido de algodón en la estampadora de rodillos.

15. La estampación es secada, vaporizada durante 8 minutos, enjuagada en agua fría y caliente, y enjabonada durante 15 minutos en una solución jabonosa al 0,1% a temperatura de ebullición, enjuagada y secada.

20. Resulta un dibujo de estampación amarillo, fijado de modo sólido a la ebullición.

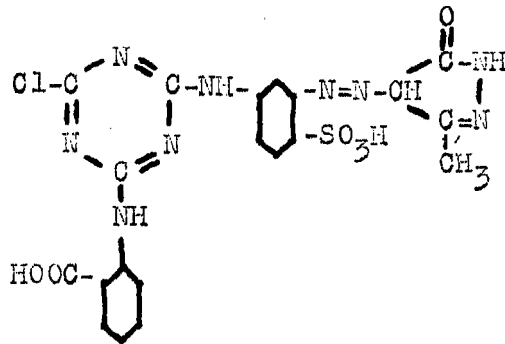
Si se utiliza en lugar del tejido de algodón un género de lana celulósica, entonces se obtiene un resultado bueno similar.

250109



EJEMPLO 6.

Dos partes del colorante de fórmula



5. son disueltas en 50 partes de agua y amasadas en 1175 partes de una solución de xantogenato de viscosa al 8,5%, correspondiente a un contenido de 100 partes de alfa-celulosa.

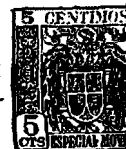
La masa es agitada durante media hora y luego dejada en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente.

10. La masa de viscosa, seguidamente es pasada a presión del modo usual para la fabricación de hilo de viscosa, a través de hileras y coagulada en un baño de precipitación que contiene 120 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 270 g/l de sulfato sódico y 10 g/l de sulfato de cinc, a una temperatura de 45°.

Los hilos formados son estirados por un 25% y recogidos en un bote de hilatura que gira a razón de 6000 r.p.m.

15. La torta de hilatura obtenida, seguidamente es postrada en un aparato cerrado con baño circulatorio. La torta de hilatura, primero, es enjuagada durante 10 minutos con agua de 60 a 70°, seguidamente es desulfada durante 20 minutos a 70°, seguidamente enjuagada de nuevo con una solución de 5 g/l de sulfito sódico y, finalmente, es avivada con 50 g/l de oleato sódico a 50° durante 10 minutos.

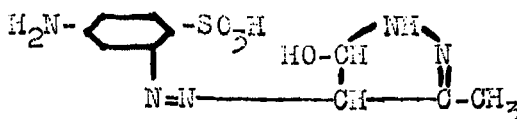
20. La torta de hilatura seguidamente es deshidratada y seca.



Presente un matiz amarillo, transparente, sólido al lavado.

EJEMPLO 7.

5. Se prepara, de modo de por sí conocido, el aminomonoazocolorante amarillo de fórmula



diazotando 23,0 partes de ácido 1-amino-3-acetoaminobencen-6-sulfónico, copulando con 9,8 partes de 3-metil-5-pirazolona, y saponificando seguidamente el grupo acetosmino en solución sulfúrica.

10. 29,7 partes de aminomonoazocolorante así preparado son disueltas como sal sódica en 300 partes de agua y adicionadas a una fina suspensión de 13,8 partes de cloruro de cianuro en 200 partes de agua que contiene aún 100 partes de hielo. La temperatura es mantenida bajo buena agitación a 0 - 5°, cuidando por adición paulatina de solución de hidróxido sódico diluída de que el pH se mantenga continuamente entre 5,0 y 6,5.
15. Después de una agitación de 2 horas ha quedado terminada la condensación. Entonces se agrega la solución de 13,8 partes de ácido 2-aminobenzoico -disuelto como sal sódica neutra- en 100 partes de agua werm tibia. Se ajusta la temperatura reaccional a 45° y se mantiene a esta temperatura bajo buena agitación durante 4 horas. Por adición de vez en cuando de solución de hidróxido sódico diluído el pH es mantenido continuamente entre 6,5 y 7,0. Entonces el colorante formado es precipitado por adición de cloruro sódico y separado por filtración.
- 20.
- 25.

250109 12



Este colorante es idéntico con el del ejemplo 2.

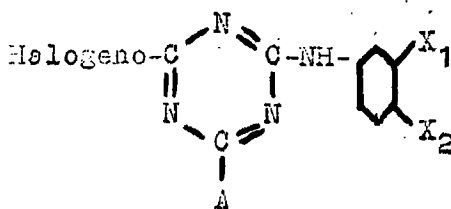
La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzaré igualmente la protección que se recabe. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones; con prioridades suizas núms. 60 538 del 13 de Junio de 1958 y 72 834 del 4 de Mayo de 1959, existiendo en ambas unidad de invención:

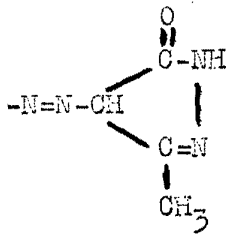
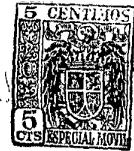
1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes monoazoicos, caracterizado porque se prepara un colorante de fórmula



en la que signifícan

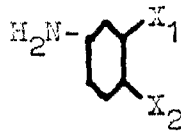
- A el radical, enlazado sobre su grupo amino, de un ácido aminobencencarboxílico, una de ambas
- X un grupo $-\text{SO}_3\text{H}-$, y la otra
- X, preferentemente X_1 , la agrupación de la fórmula

250109

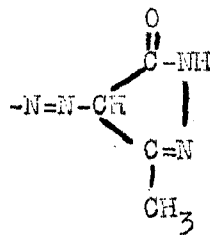


con arreglo a métodos de por sí usuales mediante condensación o copulación.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se condensa, por una parte, cloruro de cianuro
5. con un aminoszocolorante de fórmula

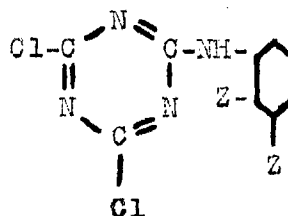


en la que significan una de ambas X un grupo $-\text{SO}_3\text{H}-$, y la otra X, preferentemente X_1 , la agrupación de fórmula



y, por la otra, con un ácido aminobencencarboxílico, de tal manera que se formen colorantes de monohalógenotriazina.

10. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se transpone los colorantes indicados con diclorotriazinas de fórmula

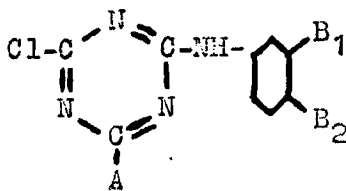


250109



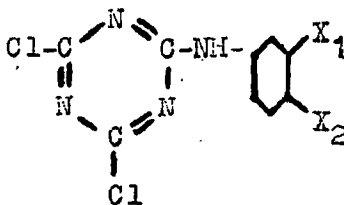
en la que una Z significa hidrógeno, y la otra Z un grupo carboxilo.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los colorantes indicados son formados por copulación de la 3-metil-5-pirazolona con diazocompuestos a base de aminas de fórmula

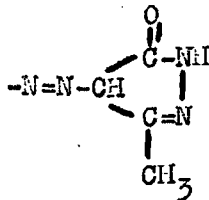


en la que significan A el radical de un ácido aminobencencarboxílico enlazado por su grupo amino, una de ambas B un grupo $-SO_3^-$, y la otra B, preferentemente B_1 , un grupo $-NH_2$.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 y 4, caracterizado porque en los colorantes de fórmula



en la que significan una de ambas X un grupo $-SO_3H^-$, y la otra X, preferentemente X_1 , la agrupación de fórmula



- son substituídos uno de ambos átomos de halógeno mediante transposición con un ácido o- o m-aminobencencarboxílico insubstituído

250109



6. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes monoazoicos.

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

5.

Madrid, a 12 de Junio de 1959.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JACOB HENRI MEYER

P. a.