



251608

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

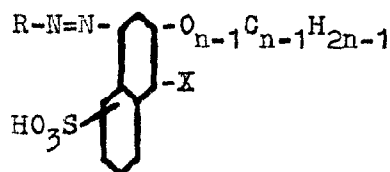
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NUEVOS COLORANTES AZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYMA, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos que presentan por lo menos dos grupos hidrosolubilizadores intensamente ácidos y que corresponden a la fórmula

(1)



5. en la que significan

251608

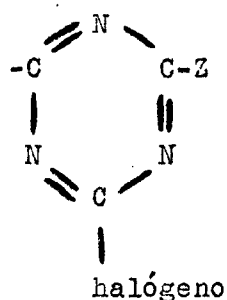


R el radical de un diazocomponente exento de grupos azo, preferentemente el radical de un ácido bencen- o naftalinsulfónico,

n un número positivo entero por valor de a lo sumo 2, y

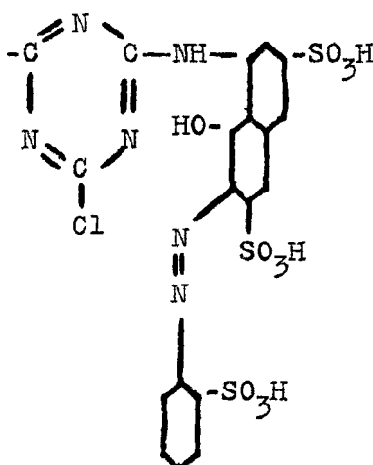
5.

X el radical de una 1,3,5-triazina halogenada, enlazada por un puente amino, particularmente por un puente -NH-, de fórmula



en la que Z significa el radical de un colorante enlazado por un grupo -NH. Se refiere, ante todo, a tales colorantes monoazoicos que presentan un radical de 2-cloro-4-amino-1,3,5-triazina de fórmula

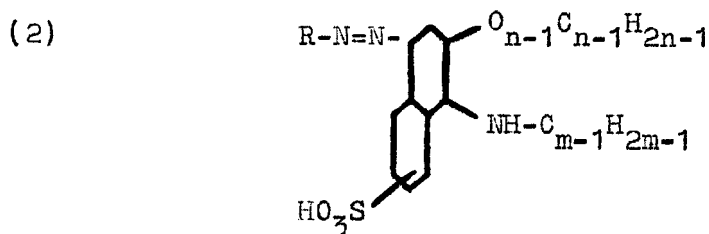
10.



Para la preparación de los colorantes según la invención se puede condensar trihalógeno-1,3,5-triazina, particularmente



la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, por una parte, con un colorante aminomonoazoico de fórmula



5. en la que R y n tienen el significado indicado al dilucidar la fórmula (1), y m un número positivo entero por valor de a lo sumo 3 y, por la otra, con una amina con carácter de colorante, de tal manera que se originan productos de condensación de triazina que contienen halógeno.

10. Para la preparación de los colorantes de partida de fórmula (2) entran en consideración como componentes de copulación por ejemplo el ácido 2-metoxi-1-aminonaftalin-6-sulfónico y, ante todo, el ácido 1-aminonaftalin-6- o -7-sulfónico.

15. Los diazocomponentes a copular con estos componentes de copulación pueden contener sustituyentes hidrosolubilizadores y no hidrosolubilizadores, por ejemplo ácidos de intenso poder hidrodisolvente, como grupos de ácido sulfónico. Estos diazocomponentes pueden ser, compuestos relativamente sencillos, por ejemplo aminobencenos y sus ácidos sulfónico, ácido aminonaftalinsulfónico, ácidos aminopiren- o -crisensulfónicos o ácidos aminonaftolsulfónicos, como asimismo compuestos diazotados más complicados, los cuales, no obstante, no deben contener grupos azo.

20.

Como ejemplos de aminas, cuyo diazocompuesto es utilizable para la copulación con los azocomponentes indicados que contienen grupos amino acilables, se pueden mencionar por ejem-

251608



pló las siguientes:

5. Ácido 1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
 ácido 1-aminobencen-2-, -3- o -4-carboxílico,
 ácido 2-amino-1-metoxibencen-4-sulfónico,
 ácido 1-amino-4-metoxibencen-2-sulfónico,
 ácido 3-amino-2-oxibenzoico-5-sulfónico,
 ácido 3-amino-6-oxibenzoico-5-sulfónico,
 ácido 2-metoxi- o 2-metil-1-aminobencen-4-sulfónico,
 ácido 5-acetilamino-2-aminobencen-1-sulfónico,
10. ácido 4-acetilamino-2-aminobencen-1-sulfónico,
 4-acetilamino-2-metil-5-metoxi-1-aminobenceno,
 ácido 5-acetilamino- o 5-benzoilamino-2-aminobencen-
 -1-carboxílico,
 ácido 5-amino-2-nitrobenzoico,
15. ácido 2,4-dimetil-1-aminobencen-6-sulfónico,
 ácido 2-metil-4-cloro-1-aminobencen-6-sulfónico,
 ácido 2-aminobenzoico-4- o -5-sulfónico,
 ácido 1-aminonaftalin-4-, -5-, -6- o -7-sulfónico,
 ácido 2-aminonaftalin-4-, -6-, -7- u -8-sulfónico,
20. ácido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico,
 ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico,
 ácido 2-aminonaftalin-4,8-, 5,7- o -6,8-disulfónico,
 ácido 1-(3'- o 4'-aminobenzoil)-aminobencen-3-sulfónico,
 ácido 3-aminopiren-8- o -10-monosulfónico,
25. ácido 3-aminopiren-5,8- o 5,10-disulfónico,
 ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico; ade-
 más O-acilderivados de ácidos aminonaftolsulfónicos, por ejem-
 plo los O-acilderivados de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6- o
 -4,6-disulfónico, ácido dehidrotiotoluidin-mono- o -di-sulfó-
30. nico, etc.

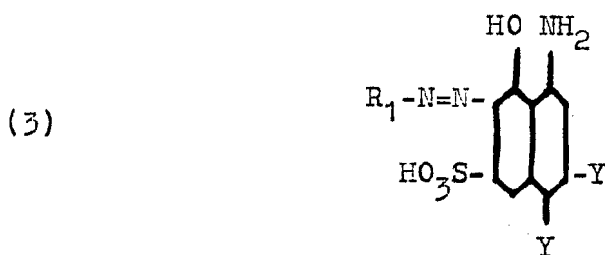
251608



5. La copulación de los diazocompuestos obtenidos por ejemplo con ayuda de ácido mineral, particularmente ácido clorhídrico y nitrato sódico, con los ácidos aminonaftalin-sulfónicos mencionados tiene lugar con arreglo a métodos de por sí conocidos.

10. La condensación de los colorantes aminomonoazoicos, así obtenidos, con cloruro cianúrico ha de llevarse a cabo de tal manera que en el producto de condensación obtenido aún queden remanentes dos átomos de halógeno sustituíbles, uno de los cuales es substituído según el presente procedimiento por el radical de un amino-compuesto con carácter de colorante. Como aminocompuestos de esta naturaleza entran en cuenta al efecto por ejemplo ácidos aminoantraquinonsulfónicos, como los ácidos 1-amino-4-(3'- o 4'-aminoarilamino)-antraquinon-4'- o bien, -3',2-disulfónicos y, ante todo, colorantes aminomonoazoicos, como los de fórmula

15.



20. en la que una Y significa hidrógeno, y la otra Y un grupo de ácido sulfónico, y R₁ un radical benceno que presenta como único substituyente que forma sal un grupo de ácido sulfónico en la posición orto con respecto al puente azo.

25. La condensación según el invento de estos aminocompuestos con colorantes de dihalogenotriazinas es llevada a cabo, convenientemente con empleo de fijadores de ácidos, como carbonato sódico o hidróxido sódico, y bajo tales condiciones que en el producto terminado quede remanente aún un átomo de halóge-

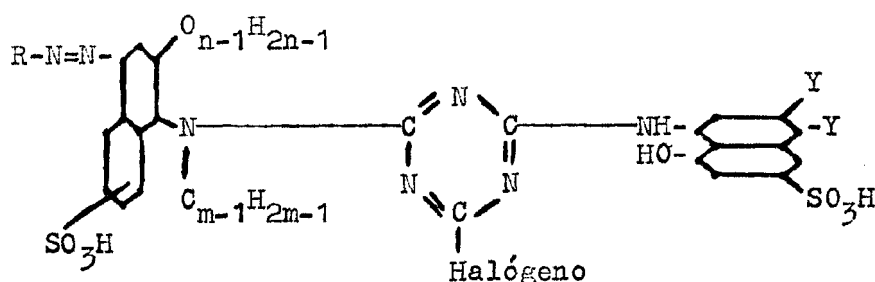
251608



no sustituible, es decir, por ejemplo en disolventes orgánicos, o a temperaturas relativamente bajas en medio acuoso.

Los disazocolorantes según la invención pueden ser preparados igualmente de acuerdo con una modificación del procedimiento que acaba de ser reseñado. Esta modificación del procedimiento consiste en copular aminomonoazocolorantes de fórmula

5.



en la que R , n y m tienen el significado indicado al dilucidar la fórmula (2) y ambas Y la significación indicada al dilucidar la fórmula (3), con ácido aminobencen-o-sulfónicos diazotados.

10.

Los colorantes según la invención pueden ser aislados sin perder sus propiedades valiosas, y elaborados en preparaciones tintóreas secas utilizables. El aislamiento según la invención, se efectúa, preferentemente, a bajas temperaturas mediante precipitación por sal y filtración. Los colorantes filtrados pueden ser secados eventualmente después de la adición de medios atemperadores y sustancias tampón, como mezclas de partes iguales de fosfato mono- y di-sódico; el secado es llevado a cabo, preferentemente, a temperaturas no excesivamente altas, y a presión disminuída.

15.

20.

Los nuevos colorantes según la invención están apropiados para la tintura y estampación de los materiales más diversos como lana, seda, cuero y superpoliamidas, y particularmente materiales celulósicos de estructura fibrosa, como lino,

25.

251608



- celulosa regenerada, y, ante todo algodón. Se prestan muy particularmente para el teñido según el llamado procedimiento tintóreo de impregnación, según el cual el género es impregnado con soluciones acuosas y eventualmente también salinas de colorante, siendo fijados los colorantes después de un tratamiento alcalino, preferentemente en caliente. Este procedimiento y el método de tintura directa que también es aplicable a muchos de los colorantes obtenidos con arreglo al presente procedimiento, dan coloraciones valiosas, fijadas sólidamente al lavado, en tanto que según el procedimiento de estampación son obtenidas estampaciones sólidas.
- 5.
- 10.

Las tinturas y estampaciones obtenibles en las fibras celulósicas con los nuevos preparados de colorante, por regla general se distinguen por una buena solidez a la luz y, ante todo, por gran solidez a la humedad, particularmente al lavado.

15.

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.

20. E J E M P L O 1.

- 17,3 partes de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico son amasadas con 50 partes de hielo, adicionando una solución acuosa de 6,9 partes de nitrito sódico en 25 partes en volumen de agua. Tan pronto que esté terminada la diazotación, el medio reaccional es mezclado con la solución ajustada a pH 7 de 22,3 partes de ácido 1-naftilamin-6-sulfónico en 400 partes de agua. Después de terminada la copulación, el colorante formado es ajustado al pH 7, siendo adicionadas a la mezcla reaccional a 0° 18,6 partes de cloruro cianúrico en fina dispersión. La condensación tiene lugar, ventajosamente, a un pH
- 25.
- 30.



de 8 a 6 y a una temperatura de 5 a 10°. Por adición de sal común el producto de condensación formado puede ser segregado y separado por filtración.

5. 55,5 partes del producto de condensación de colorante primario que puede ser preparado de este modo, disueltas en 500 partes de agua, son mezcladas con la solución neutralizada de 31,9 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico en 200 partes de agua. La temperatura es ajustada a 40° y se mantiene el pH mediante adición paulatina de solución de hidróxido alcalino diluido a 5,5 a 6. Tan pronto que esté terminada la condensación, se mezcla con 30 partes de carbonato sódico, copulando a 0 - 5° con el diazocompuesto a base de 17,3 partes de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico. El colorante es precipitado con cloruro sódico, aislado por filtración y secado.
10. Tiñe la fibra celulósica en sólidos tonos rojos.
- 15.

E J E M P L O 2.

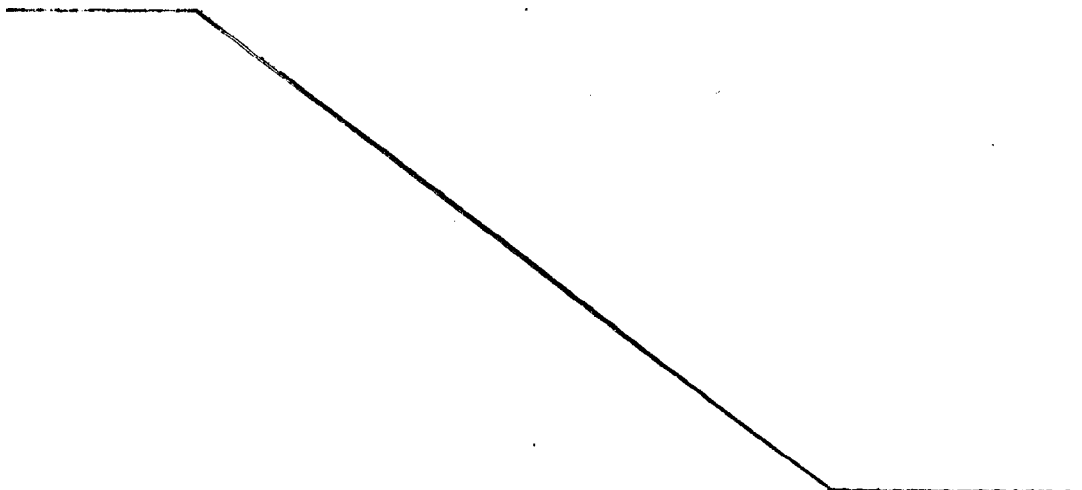
20. 22,3 partes de ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico son amasadas con 300 partes de agua fría y 100 partes de hielo, adicionando 25 partes de ácido clorhídrico al 30% y diazotando con 7,1 partes de nitrato sódico. Tan pronto que esté terminada la diazotación, se deja afluir la solución graduada a pH 7 de 22,3 partes de ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico en 200 partes de agua a una temperatura de 5 a 10°. Al cabo de unas cuantas horas queda terminada la copulación.
25. Mediante precipitación con cloruro sódico puede ser segregado el colorante. El ácido aminoazonaftalindisulfónico formado es condensado de acuerdo con la modalidad operatoria aplicada en el ejemplo 1 con cloruro cianúrico y el producto de condensación primario es aislado. Después de redispersado

251608



este producto de condensación en 600 partes de agua es mezclado con la solución neutralizada de 31,9 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-di-sulfónico en 200 partes de agua. La temperatura es ajustada a 40° y el pH es mantenido mediante adición paulatina de solución de hidróxido alcalino diluida a 5,5-6. Tan pronto que la condensación esté terminada se mezcla con 30 partes de carbonato sódico y se copula a 0-5° con el diazocompuesto a base de 17,3 partes de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico. El colorante es precipitado con cloruro sódico, aislado por filtración y secado. Tiñe la fibra celulósica en sólidos tonos rojos.

Con arreglo al procedimiento de los dos ejemplos anteriores pueden ser preparados colorantes muy similares mediante condensación de cloruro cianúrico por una parte con un componente de amarillo indicado en la columna I, por la otra, con uno de los segundos monoazocolorantes relacionados en la columna II, obtenibles por copulación; el matiz de las tinturas y estampaciones logradas con los productos de condensación secundarios así obtenidos, sobre algodón son indicados en la columna III.



25 1 6 0 8



I Componente amarillo Diazocomponente	II Colorante monoazoico Ácido aminonaftol sulfónico	III Producto de condensación secundario Tintura o estampación sobre el algodón
ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-5,6-disulfónico	escarlata
ácido 2-amino-naftalin-4,8-disulfónico	"	"
ácido 1-amino-naftalin-3,6-disulfónico	"	"
ácido 2-amino-naftalin-4,8-disulfónico	ácido 1-amino-5-acetaminobencen-2-sulfónico	"
ácido 1-amino-bencen-4-sulfónico	ácido 1-amino-bencen-2-sulfónico	"
"	"	"
ácido 2-amino-naftalin-4,8-disulfónico	ácido 2-metilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	anaranjado amarillento
"	ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico	anaranjado rojizo



251608

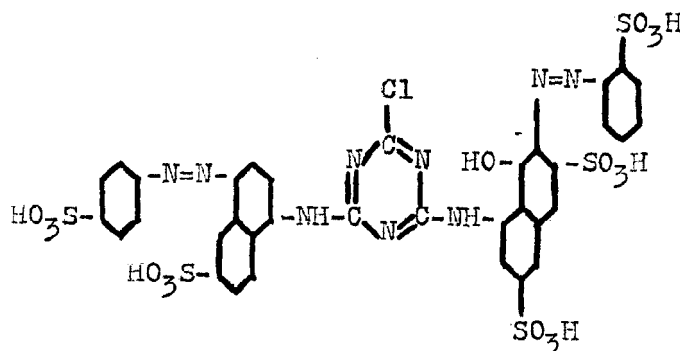
EJEMPLO 3

- 18,6 partes de cloruro cianúrico son finamente suspendidas en 300 partes de hielo y 200 partes de agua. Se mezcla con la solución neutra de 48,9 partes de ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,3'-disulfónico en 500 partes de agua y se agita durante dos horas a 5-10°. Por adición de solución de hidróxido sódico diluido se mantiene el pH continuamente entre 6 y 7. Entonces se adiciona la solución neutra de 55,6 partes del colorante aminoazoico que es obtenido, del modo descrito en el ejemplo 2, mediante diazotación de ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico y copulación con ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico. Se calienta la mezcla reaccional a 40° y se agita durante 6 horas. Por adición de vez en cuando de solución de hidróxido sódico diluido se mantiene el pH continuamente justamente encima de 7.

Por adición de sal común es precipitado el colorante formado y secado. Tiñe la fibra celulósica según el llamado procedimiento tintóreo Pad de impregnación en tonos sólidos de verde oliva.

20. EJEMPLO 4

2 partes del colorante de fórmula



son disueltas en 100 partes de agua. Con la solución obteni

251608



da es impregnado a 60-80° en el fular un tejido de algodón, y se exprime el líquido en exceso de tal manera que el género retenga 75% de su peso en solución de colorante.

5. El género así impregnado es secado, seguidamente impregnado a temperatura ambiente en una solución que contiene por litro 10 partes de hidróxido sódico y 300 partes de cloruro sódico, exprimido a 75% de absorción de líquido y vaporizado 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 a temperatura de ebullición en una solución al 0,3% de un producto de lavar exento de iones, enjuagado y secado. Se obtiene una tinte de un rojo escarlata, sólida a lavado y luz.
- 10.

15. 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 alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizar con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.
- 20.

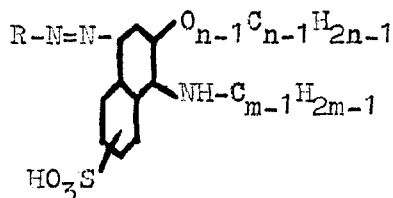


251608

NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Nos 62 772, del 11 agosto 1.958 y 75 856, del 17 julio 1.959, existiendo en ambas unidad de invención :

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos, caracterizado porque se condensa 2,4,6-trihalogeno-1,3,5-triazinas, particularmente, la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, por una parte, con un colorante aminomono azoico de fórmula

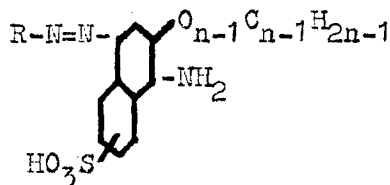


10. en la que significan
R el radical de un diazocomponente exento de grupos azo, preferentemente el radical de un ácido bencen- o naftalinsulfónico,
15. n un número positivo entero por valor de a lo sumo 2, y
m un número positivo entero por valor de a lo sumo 3, y por la otra, con una amina con carácter de colorante, de tal manera que se originen productos de condensación de triazina que contienen halógeno.
20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se transponen colorantes que contienen por lo

251608

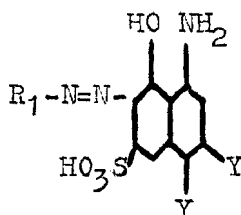


menos dos grupos de ácido sulfónico de fórmula



en la que significan n un número positivo entero por valor de a lo sumo 2, R el radical de un ácido bencen- o naftalinsulfónico, con cloruro cianúrico y un colorante aminomonoazoico de fórmula

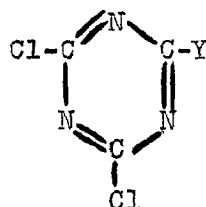
5.



en la que simbolizan una Y hidrógeno, la otra Y un grupo de ácido sulfónico, y R_1 un radical benceno que lleva como único substituyente que forma sal con un grupo de ácido sulfónico en posición orto con respecto al puente azoico, en colorante de monoclorotriazina.

10.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se transponen los colorantes aminomonoazoicos indicados en la reivindicación 1; con diclorotriazinas de fórmula

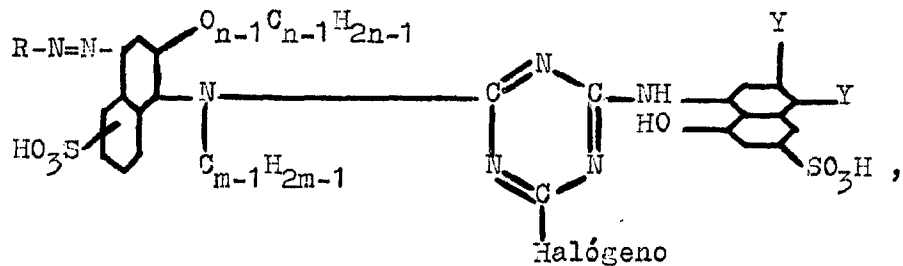




251608

en la que Y significa el radical de una amina con carácter de colorante que contiene grupos de ácido sulfónico.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se copulan colorantes de fórmula



5. en la que R, n y m, y las dos Y tienen el significado indicado, con ácidos aminobencen-o-sulfónicos.

5. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por un sola de sus caras.

Barcelona para Madrid, a 10 de agosto de 1.959.

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

[Handwritten signature]

tr: jpt
m : .ag.
n : .ag.