



252601

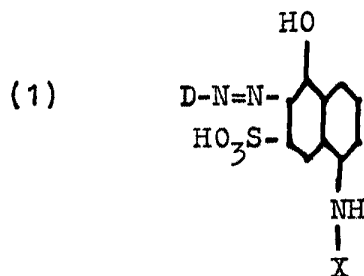
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos, valiosos colorantes monoazoicos que presentan por lo menos un grupo intensamente ácido, hidrosolubilizador, y que corresponden a la fórmula



5. en la que significan

252601



D el radical de un componente diazoico que preferentemen-
te contiene grupos de ácido sulfónico, y

X un sustituyente apto para reaccionar.

Como sustituyentes X aptos para reaccionar entran

- 5. en consideración, por ejemplo radicales acilo alfa,beta-insaturados de ácidos carboxílicos alifáticos, como el radical acrililo, el radical alfa-cloroacrililo y los radicales de fórmula

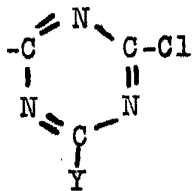


- 10. (en la que una de ambas X significa hidrógeno, y la otra X cloro), y radicales que contienen preferiblemente átomos de halógeno lábiles. En tales radicales el átomo de halógeno lábil, es decir el que está apto para reaccionar con materiales fibrosos en presencia de álcalis, en un radical heterocíclico que contiene dos átomos de nitrógeno, puede estar enlazado por ejemplo en un radical de pirimidina, o con el radical
- 15. acilo que se deriva de un ácido con por lo menos un grupo de ácido de la composición



- o sea, por ejemplo, con un radical acilo que se deriva del ácido cianúrico, o de un ácido carboxílico alifático. En el caso del radical acilo procedente del ácido cianúrico, los colorantes contienen por lo menos un átomo de halógeno enlazado a un
- 20. anillo de 1,3,5-triazina, o sea por ejemplo un radical de diclorotriazina, o un radical de monoclorotriazina, como los de fórmula

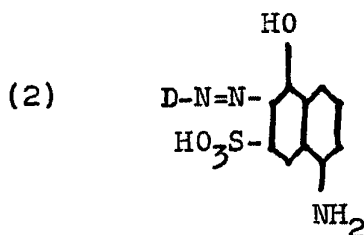
252601



en la que Y significa un grupo amino, eventualmente sustituido ulteriormente, o un grupo oxi o grupo tio sustituido. Los radicales acilo que contienen halógeno que se derivan de ácidos carboxílicos alifáticos, preferentemente contienen solamente pocos, por ejemplo 2 a 3 átomos de carbono. Como ejemplos han de mencionarse aquí el radical cloroacetilo, el radical alfa- o beta-cloropropionilo y, ante todo, el radical alfa,beta-dicloropropionilo.

- 5.
10. Particularmente valiosos son los colorantes de fórmula (1) en la que X significa un radical de monocloro-1,3,5-triazina, y D un radical de benceno o de naftalina, ante todo, sus compuestos de complejo metálico pesado. Aparte de los grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo pueden estar contenidos en el radical D substituyentes ulteriores, como
15. grupos alcoxi, oxi, acilamino, ciano, sulfonilo, de sulfamida, o nitro y/o átomos de halógeno.

Los colorantes según la invención pueden ser preparados a base de los aminomonoazocolorantes correspondientes de fórmula



20. en la que el significado del símbolo D resulta de la fórmula (1) ya dilucidada, según métodos de por sí usuales, por ejemplo por acilación mediante anhídridos o halogenuros de un ácido,

252601



cuyo radical acilo puede reaccionar con materiales fibrosos bajo formación de un enlace químico.

Como anhídridos, o bien halogenuros de ácidos de esta naturaleza, cuyo radical acilo es apto para reaccionar, se

5. cita: por ejemplo los anhídridos y halogenuros de ácidos carboxílicos alifáticos alfa,beta-insaturados, como por ejemplo anhídrido cloromaleico, cloruro de ácido propiólico, cloruro de ácido acrílico y, particularmente, los halogenuros de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen átomos de halógeno
10. lábiles, como cloruro de cloroacetilo, cloruro de ácido sulfocloroacético, cloruro de ácido beta-bromo- o beta-cloropropiónico, cloruro de ácido alfa,beta-dicloropropiónico, además tricloropirimidina (el cloruro del ácido barbitúrico) y, ante todo, el cloruro cianúrico, o los productos de condensación
15. primarios de cloruro cianúrico que contienen dos átomos de cloro y, en lugar del tercer átomo de cloro, un grupo H_2N , o un radical orgánico. Tales productos de condensación primarios a base de 1 mol de cloruro cianúrico y 1 mol de un mercapto- o hidroxilcompuesto orgánico, apto para reaccionar (vg. un mol
20. de un fenol o alcohol), un mol de amoníaco o un mol de una amina orgánica (como metil-, isopropil-, ciclohexil-, o fenilamina, dimetilamina, etilamina, etanolamina, N-etilfenilamina, gamma-metoxipropilamina, morfolina, ácido fenilhidrazin-sulfónico, ácido aminoetansulfónico, ácido aminoacético, ácido o-, m-, o p-aminobenzoico, ácidos aminobencensulfónicos, como ácidos fenolsulfónicos, ácido o-, m-, o p-aminobencensulfónico y ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico, ácido aminonaftalinsulfónico, por ejemplo ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico, además ácido mercaptoacético y similares) pueden ser preparados según métodos de por sí conocidos. También se puede trans
- 25.
- 30.



poner por una parte, por ejemplo 2,4,6-tribromo-, o -triclora-
-1,3,5-triazina con un colorante de fórmula (2) en un producto
de condensación de dihalógenotriazina y, por la otra, transpo-
ner con amoníaco o con un mercapto- o hidroxilcompuesto orgáni-
co, o con una monoamina orgánica, a lo sumo secundaria, en un
5. producto de condensación de monohalógenotriazina.

Las condensaciones según el invento convenientemente
son llevadas a cabo con empleo de fijadores de ácidos, como
carbonato sódico o hidróxido sódico, y bajo tales condiciones
10. que en el producto acabado queden aún remanentes uno o dos áto-
mos de halógeno sustituíbles, es decir, por ejemplo en disol-
ventes orgánicos, o a temperaturas relativamente bajas en medio
acuoso-orgánico, o acuoso.

Para la preparación de los colorantes de partida aci-
lables de fórmula (2) pueden ser copulados compuestos diazoicos,
15. ante todo aquellos de la serie bencénica o de las naftalinas,
con ácido 1-amino-5-oxinaftalín-7-sulfónico, o con los deriva-
dos de N-acilo respectivos en medio débilmente ácido, neutro
o débilmente alcalino, a cuyo efecto después de terminada la
20. copulación, si han sido utilizados como componentes de copula-
ción ácidos 1,N-acilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónicos, ha de
ser eliminado el grupo acilo por saponificación según métodos
de por sí conocidos.

Como ejemplos de componentes de copulación utilizables
25. se mencionan:
Acido 1-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, o bien su N-acilderi-
vado.

Como ejemplos de aminas, cuyo diazocompuesto es utili-
zable para la copulación con los componentes de copulación in-
30. dicados pueden ser mencionados a título de ejemplo los siguien-
tes:

252601

10



- Anilina, o-, m-, p-toluidina, o-anisidina, cloro- y/o nitroanilinas,
- ácido 1-aminobencen-2-, -3-, o -4-sulfónico,
- ácido 1-aminobencen-3- o -4-carboxílico,
5. ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico,
- ácido 4-amino-1-metoxibencen-2-sulfónico,
- ácido 2-amino-1-metoxibencen-4-sulfónico,
- ácido 3-amino-6-oxibenzoico-5-sulfónico,
- ácido 5-acetilamino-2-aminobencen-1-sulfónico,
10. ácido 4-acetilamino-2-aminobencen-1-sulfónico,
- ácido 5-acetilamino- o 5-benzoilamino-2-aminobencen-1-carboxílico,
- ácido 1-amino-3-(2',4'-diclorotriazinil(6))-aminobencen-4-sulfónico,
15. ácido 1-amino-3-(2'-cloro-4'-aminotriazinil(6))-aminobencen-4-sulfónico,
- ácido cloro-, o bien nitroaminobencensulfónico,
- ácido 1-aminonaftalin-4-, -5-, -6-, o -7-sulfónico,
- ácido 2-aminonaftalin-4-, -6-, -7- u -8-sulfónico,
20. ácido 2-aminonaftalín-1-sulfónico,
- ácido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico,
- ácido 2-aminonaftalin-1,5-disulfónico,
- ácido 2-aminonaftalin-3,6-, -4,8-, -5,7- o -6,8-disulfónico,
- ácido 1-(3'- o 4'-aminobenzoil)-aminobencen-3-sulfónico,
25. ácido 3-aminopiren-8- o -10-monosulfónico,
- ácido 3-aminopiren-5,8- o -5,10-disulfónico,
- ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico,
- O-acilderivados de ácidos aminonaftensulfónicos, por ejemplo los
- O-acilderivados del ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico,
- 30.

252601



- ácido dehidrotiotoluidinsulfónico y, ante todo, aminas que conducen a colorantes metalizables, como ácido 2-aminobenzoico-4- o -5-sulfónico, ácido 2-aminobenzoico,
5. ácidos nitro-aminobenzoicos, o aminofenoles, como 4-cloro-, 4-nitro-, o 4-metil-2-aminofenol, ácido 6-cloro-, 6-nitro-, o 6-acetilamino-2-aminofenol-4-sulfónico,
10. ácido 2-aminofenol-4- o -5-sulfónico, ácido 3-amino-2-oxibenzoico-5-sulfónico, amida de ácido 2-aminofenol-4- o -5-sulfónico, 4,6-dinitro- o 4,6-dicloro-2-aminofenol, ácido 4-cloro- o 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfónico,
15. 4-nitro-6-cloro-2-aminofenol, 4-nitro-6-acetilamino-2-aminofenol.
- Si las aminas, cuyos diazocompuestos son utilizados para la preparación de los colorantes de partida de fórmula (2), contienen en posición vecina al grupo amino una agrupación apta para la formación del complejo metálico, por ejemplo un grupo carboxilo, un grupo oxi, o un grupo alcoxi, como un grupo metoxi, entonces los colorantes obtenidos de fórmula (2) pueden ser transformados antes de la condensación en sus compuestos de complejo de metal pesado, por ejemplo en los compuestos de complejo de cobre, como, níquel, o cobalto.
- 20.
- 25.
- Como medios que ceden metal se puede utilizar por ejemplo sales que contienen los metales indicados como catión, como por ejemplo sulfatos de cromo, acetato de cobalto, sulfato de cobalto, sulfato de cobre, acetato de cobre. En algunos casos resulta ventajoso el empleo de compuestos de metal comple-
- 30.

252601

120



- jos, por ejemplo en forma de complejos de ammina—metal, como sulfatos de ammina de cobre a base de sulfato de cobre y amoníaco, piridina, o monoetanolamina, o en forma de compuestos que contienen uno de los metales indicados en enlace complejo en el anión, por ejemplo de compuestos de cromo complejos de ácidos oxicarboxílicos orgánicos, como ácido salicílico, o de compuestos de cobalto o cobre complejos de las sales alcalinas de ácidos aminocarboxílicos alifáticos, o ácidos oxicarboxílicos, como del glicocol, del ácido láctico y, ante todo, del ácido tartárico, como el tartrato de cobre sódico.
- 5.
- 10.

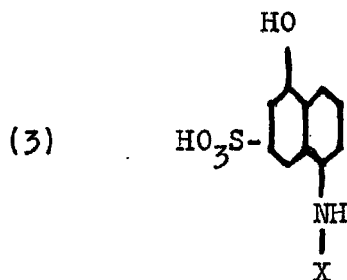
- El tratamiento con los medios que ceden metal puede tener lugar según métodos de por sí conocidos, por ejemplo a temperatura ambiente, o a temperatura moderadamente aumentada, si están presentes colorantes de partida fácilmente metalizables, o, si tiene que efectuarse simultáneamente con la metalización una desalkilación, mediante calentamiento a temperaturas entre 50 y 120° en vaso abierto, por ejemplo bajo enfriamiento de reflujo o, eventualmente, en vaso cerrado bajo presión, a cuyo efecto las relaciones del pH son dadas por la modalidad del procedimiento de metalización seleccionado; vg. una cuprificación ácida con sulfato de cobre, una cuprificación alcalina con sulfato de tetrammina de cobre. En caso deseado también pueden ser adicionados en la metalización disolventes, como por ejemplo alcohol, dimetilformamida, etc.
- 15.
- 20.

- Los compuestos metálicos obtenibles pueden contener una o dos moléculas de colorante por un átomo de metal en enlace complejo. Con empleo de cobre y níquel como medios que ceden metal se originan por ejemplo preferentemente compuestos que contienen por una molécula de colorante un átomo de metal, mientras que con empleo de cromo y, ante todo, con empleo de cobal-
- 25.
- 30.



to son fácilmente accesibles y particularmente valiosos los tipos 1:2.

Los colorantes según la invención que no contienen metal pesado en enlace complejo, aún pueden ser obtenidos según una variante del procedimiento que acaba de ser reseñado. Esta variante consiste en copular componentes de copulación de fórmula



en la que X significa un radical de 1,3,5-triazina halogenado, con aminas aromáticas diazotadas que presentan aún suficiente energía de copulación. Por tales han de entenderse aquellas aminas que no llevan ningún grupo oxígeno en posición orto con respecto al grupo amino.

Los compuestos de partida de fórmula (3) pueden ser preparados según los métodos usuales, de por sí conocidos, por acilación del ácido 1-amino-5-oxinaftalín-7-sulfónico con uno de los halogenuros indicados antes, o anhídridos.

Los colorantes de fórmula (1) según la invención pueden ser aislados y elaborados ulteriormente en preparaciones tintóreas secas, utilizables. El aislamiento tiene lugar, preferiblemente, a temperaturas las más bajas posibles por precipitación mediante sal y filtración. Los colorantes filtrados pueden ser secados, eventualmente después de la adición de medios de atemperación y/o medios tampón, por ejemplo después de la adición de una mezcla de partes iguales de fosfato mono- o disódico; el secado es llevado a cabo, preferentemente, a tempera-



2528041000

turas no excesivamente altas y a presión disminuída. Por secado de atomización de la mezcla entera de preparación se puede elaborar en ciertos casos las preparaciones secas según la invención directamente, es decir sin aislamiento intermedio de los colorantes.

5.

Los nuevos colorantes según la invención son apropiados para la tintura y estampación de los materiales más diversos, como seda, cuero, lana, fibras superpoliamídicas y superpoliuretanos, pero particularmente de materiales celulósicos de estructura fibrosa, como lino, celulosa, celulosa regenerada, pero ante todo algodón. Se prestan muy particularmente para el

10.

teñido de celulosa según el llamado procedimiento Pad (de impregnación), según el cual el género es impregnado con soluciones de colorante acuosas y, eventualmente, también salinas, siendo fijados los colorantes en el género a teñir, preferente-

15.

mente en caliente, mediante un tratamiento alcalino. Este procedimiento y el método de tintura directo que también es aplicable con muchos de los colorantes obtenidos según el presente procedimiento, dan tinturas que se distinguen, por regla general, por una buena solidez a la luz y, ante todo, por eminentes solideces a la humedad.

20.

Con arreglo al procedimiento de estampación se obtiene sobre fibras celulósicas igualmente estampaciones valiosas y sólidas, si los colorantes son fijados en el género estampado mediante tratamiento en caliente en presencia de álcali.

25.

Después de la tintura, o bien de la estampación, se recomienda una eliminación lo más completa posible del colorante no fijado. Para esta finalidad las tinturas y estampaciones son enjuagadas a fondo con agua caliente y fría y sometidas a un proceso de enjabonado en presencia de dispersantes y/o medios de humectación no ionógenos.

30.

252601

100



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.

5. E J E M P L O 1.

10. El diazocompuesto obtenido de modo conocido a base de 18,9 partes de ácido 2-aminofenol-4-sulfónico, es incorporado en una solución enfriada a 5° de 26,1 partes de sal sódica del ácido 1-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 30 partes de carbonato sódico anhidro y 30 partes de piridina en 400 partes de agua y la mezcla es agitada hasta la terminación de la copulación. El carbonato sódico en exceso es neutralizado con ácido clorhídrico y el colorante es segregado por adición de cloruro sódico, separado por filtración y secado.

15. 43,9 partes del colorante así obtenido son disueltas en 1000 partes de agua. La solución es mezclada con 30 partes de acetato sódico cristalizado y seguidamente con 100 partes en volumen de una solución molar de sulfato de cobre y agitada durante una hora a 40 - 45°. El complejo de cobre formado es precipitado, eventualmente después de la adición de una reducida cantidad de ácido acético, mediante sal, separado por filtración y otra vez disuelto en 1000 partes de agua.

20. 18,5 partes de cloruro cianúrico son disueltas en 50 partes de acetona y la solución es incorporada por agitación en una mezcla de 200 partes de agua y 100 partes de hielo. A esta suspensión se añade una solución acuosa de 19,5 partes de sal sódica del ácido 1-aminobencen-3-sulfónico y se neutraliza por paulatina adición de carbonato sódico el ácido que va quedando libre. Tan pronto que ya no se puede comprobar ningún grupo amino libre, la solución así obtenida del produc-

25. 30.

252601



- to de condensación primario es mezclada con la solución del compuesto de complejo de cobre, preparada con arreglo a las indicaciones anteriores y calentada a 30 - 40°. La mezcla es mantenida ligeramente ácida hasta neutra por adición de una solución diluída de carbonato sódico. Al cabo de 3 hasta 4 horas el colorante de monoclorotriazina formado es segregado de la solución mediante adición de cloruro sódico, separado por filtración y secado al vacío a 80°.
- 5.
- tiñe el algodón en tonos puros de un rojorrubí muy sólidos a lavado y luz.
- 10.
- No hace falta aislar siempre el compuesto de complejo de cobre antes del tratamiento ulterior. Se puede utilizar asimismo la mezcla bruta de cuprificación.
- Si se substituye en este ejemplo el sulfato de cobre por la cantidad correspondiente de sulfato de níquel y el ácido 1-aminobencen-3-sulfónico utilizado para la preparación del producto de condensación primario por el ácido 1-aminobencen-4-sulfónico, entonces se obtiene un colorante que tiñe el algodón en tonos opacos pardorrojizos.
- 15.
- Prescripción tintórea:
- 2 partes del colorante obtenido con arreglo al ejemplo anterior son disueltas en 100 partes de agua. Con la solución obtenida es impregnado un tejido de algodón de modo que aumenta por 75% de su peso, siendo seguidamente secado.
- 20.
- Luego se impregna el tejido con una solución caliente de 20° que contiene por litro 10 gramos de hidróxido sódico y 300 gramos de cloruro sódico, se exprime a 75% de aumento de peso, se vaporiza la tintura durante 60 segundos a 100 - 101°, se enjuaga, se enjabona durante un cuarto de hora en una solución hirviendo al 0,3% de un producto de lavar exento de iones,
- 25.
- 30.

232601

1000



se enjuaga y se seca. Se obtiene una coloración rojorrubí sólida al lavado.

5. Se puede operar igualmente según la siguiente prescripción: 2 partes de colorante y 2 partes de carbonato sódico son disueltas con 25 partes de urea en 75 partes de agua; con la solución obtenida es impregnado un tejido de algodón, exprimido a 75% de aumento de peso y secado a 90 - 100°. El tejido seco entonces es expuesto a la acción de calor seco a 140° durante 5 minutos, enjuagado, enjabonado, otra vez enjuagado y
10. secado. Así se obtiene igualmente una tintura rojorrubí sólida al lavado.

E J E M P L O 2.

15. 18,5 partes de cloruro cianúrico son disueltas en 60 partes de acetona bajo calentamiento y la solución es vertida en una mezcla de 100 partes de agua y 100 partes de hielo. A la fina suspensión obtenida es adicionada la solución del compuesto de complejo de cobre obtenido según las indicaciones en el ejemplo 1, 1º y 2º párrafo, la mezcla es agitada a 0 - 5° y el ácido que va quedando libre es neutralizado mediante
20. adición paulatina de solución de hidróxido sódico 1-n. Entonces son añadidas 40 partes de solución amoniacal al 10%. La mezcla reaccional es mantenida durante 3 horas a 30 - 40°. El colorante de monoclorotriazina formado es precipitado mediante sal, aislado por filtración y secado. Tíñe la fibra celulósica en puros tonos saturados de un rojorrubí.
- 25.

30. Colorantes con propiedades similares que tiñen el algodón en los tonos indicados en la columna III de la tabla siguiente, son obtenidos por empleo de los complejos de cobre obtenidos a base de diazocompuestos de las aminas de la columna I según uno de los ejemplos precedente, si son condensados con cloruro cianúrico y con las aminas relacionadas en la columna II con arreglo a los métodos indicados en los ejemplos 1 y 2.

252601



	I	II	III
1	Acido 6-cloro-2-aminofenol-4-sulfónico	Acido 1-aminobencen-2-sulfónico	rubí
2	id.	ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico	"
3	ácido 4-cloro-2-aminofenol-6-sulfónico	ácido 1-aminobencen-3-sulfónico	violeta rojizo
4	id.	ácido 1-aminobencen-4-sulfónico	"
5	ácido 6-nitro-2-aminofenol-4-sulfónico	ácido 1-aminobencen-3-sulfónico	"
6	ácido 2-aminofenol-4-sulfónico	ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico	rubí
7	id.	ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico	"
8	id.	beta-oxietilamina	"
9	id.	gamma-oxipropilamina	"
10	id.	isopropanolamina	"
11	id.	gamma-metoxipropilamina	"
12	id.	dietanolamina	"
13	id.	ácido antranílico	"
14	id.	ácido 1-aminobencen-3-carboxílico	"
15	id.	morfolina	"
16	id.	ácido 4-metil-1-aminobencen-3-sulfónico	"
17	id.	ácido 1-aminobencen-2-sulfónico	"
18	ácido 2-aminofenol-4,6-disulfónico	ácido 1-aminobencen-2-sulfónico	"
19	id.	amoníaco	"
20	id.	anilina	"
21	id.	N-metilanilina	"
22	id.	p-toluidina	"
23	id.	monoacetil-p-fenilendiamina	"



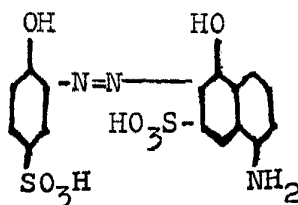
24	ácido 2-aminofenol-4,6-disulfónico	ciclohexilamina	rubí
25	4-cloro-2-aminofenol	ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico	rojo violeta
26	2-aminofenol-4-sulfamida	ácido 1-amino-2-carboxibencen-4-sulfónico	rubí
27	id.	ácido 1-aminobencen-2-sulfónico	"
28	id.	ácido 1-aminobencen-3-sulfónico	"
29	2-aminofenol-4-metilsulfona	1-aminobencen-3-sulfónico	"
30	6-nitro-4-metil-2-aminofenol	ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico	violeta rojizo

E J E M P L O 3.

- 45,3 partes del colorante que es obtenido por copulación de ácido 1-metoxi-2-aminobencen-4-sulfónico diazotado con ácido 1-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico en solución alcalina de carbonato sódico, son disueltas en 1400 partes de agua y mezcladas con 10 partes de monoetanolamina. A 60° es adicionada una solución de 30 partes de sulfato de cobre cristalizado en 100 partes de agua y 50 partes de amoníaco al 25%, calentando en baño maría hirviendo durante 4 a 6 horas bajo enfriamiento de reflujo. Se mezcla con 250 partes de cloruro sódico y se filtra el compuesto de complejo de cobre segregado después de haberlo dejado enfriarse. Este entonces es tratado ulteriormente del modo descrito en el ejemplo 1. Se obtiene un colorante con prácticamente las mismas propiedades.

E J E M P L O 4.

43,9 partes del colorante de fórmula





(compárese ejemplo 1, 1^{er} párrafo) son disueltas en 600 partes de agua y ligeramente alcalinizadas con poco carbonato sódico. Después de la adición de 120 partes de una solución de cromosalicilato sódico con un contenido en cromo de 2,6%, la

5. mezcla es calentada a ebullición durante 4 horas bajo enfriamiento de reflujo, enfriada y neutralizada con ácido clorhídrico.

La solución así obtenida del compuesto de complejo de cromo 1:2 es introducida en una fina suspensión acuosa enfriada con hielo de 19 partes de cloruro cianúrico, a cuyo efecto el ácido mineral que se forma es neutralizado con solución de hidróxido sódico diluído. Al cabo de una hora se añade 40

10. partes de solución amoniacal al 10% y se deja reaccionar a 30 - 40° durante 3 horas. El colorante formado puede ser obtenido por evaporación de la solución al vacío. Tiñe el algodón en tonos opacos de un violeta grisáceo de buena solidez a la luz y muy buenas solideces a la humedad.

15.

E J E M P L O 5.

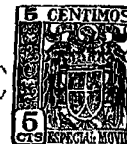
43,9 partes del colorante de fórmula indicada en el

20. ejemplo 4 son disueltas en 800 partes de agua con adición de 120 partes de solución de hidróxido sódico 1-n, mezcladas con 100 partes de una solución de sulfato de cobalto (contenido en cobalto = 3,2%) y calentadas durante una hora a 80°. Después del enfriamiento es neutralizado mediante ácido clorhídrico.

25.

La solución obtenida es mezclada a 0° con una solución de 18,5 partes de cloruro cianúrico en 60 partes de acetona. La mezcla es agitada durante 2 horas y mantenida continuamente débilmente ácida al tornasol con solución de hidróxido sódico diluída. Entonces son adicionadas 9,5 partes de anilina

30.



y 10 partes de bicarbonato sódico y se calienta a 25°. El colorante obtenido tiñe el algodón en tonos opacos de violeta pardusco.

E J E M P L O 6.

5. A una solución enfriada con hielo del compuesto de complejo de cobre obtenido según las indicaciones del ejemplo 1, párrafos 1 y 2, es adicionada una solución de 18,5 partes de cloruro de cianuro en 60 partes de acetona, y la mezcla reaccional es neutralizada dentro de una hora por adición paulatina de solución de hidróxido sódico diluída. Entonces se añade una solución a base de 9,5 partes de fenol y 4 partes de NaOH en 100 partes de agua y se deja reaccionar durante 1 a 2 horas a temperatura ambiente. El colorante entonces es precipitado con sal filtrado y secado. Tiñe el algodón en tonos de un rojorrubí.
- 10.
- 15.

Se obtiene un colorante con propiedades similares, si se substituye las 9,5 partes de fenol por 11,1 partes de tiofenol.

20. Las 9,5 partes de fenol igualmente pueden ser substituídas por 19,6 partes de sal sódica del ácido fenol-3-sulfónico, o ácido fenol-4-sulfónico. Debido a la gran solubilidad, en este caso pueden ser obtenidos los colorantes formados después de la adición de partes iguales de fosfato mono- y disódico a la mezcla reaccional, mediante evaporación hasta la sequedad al vacío. Sobre algodón son obtenidos tonos rojorrubíes de muy buenas solideces.
- 25.

E J E M P L O 7.

30. Se procede según las indicaciones del ejemplo 1, pero se substituye el producto de condensación primario a base de cloruro cianúrico y ácido metanílico por 18 partes de 6-metoxi-

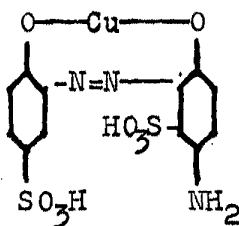


262311

-2,4-diclorotriazina que son disueltas en 100 partes de acetona. Se obtiene un colorante que tiñe el algodón en sólidos tonos de un rojo rubí.

EJEMPLO 8.

- 5. 50 partes del compuesto de complejo de cobre de fórmula



- 10. son disueltas en 1200 partes de agua. A la solución neutralizada se adiciona por porciones a temperatura ambiente 15 partes de cloruro de ácido beta-cloropropiónico y se neutraliza poco a poco por adición de una solución de hidróxido sódico diluída, o espolvoreando bicarbonato sódico, el ácido mineral que se va formando. Una vez terminada la reacción el colorante es precipitado mediante sal, filtrado y secado. Tiñe el algodón en sólidos tonos de color rojorrubí.

- 15. Se obtiene colorantes con propiedades similares, substituyendo el cloruro de ácido beta-cloropropiónico por correspondientes cantidades de cloruro de ácido alfa,beta-dicloropropiónico, o cloruro de ácido acrílico, o cloruro de ácido alfa,beta-dibromopropiónico, o anhídrido acrílico, o anhídrido cloromaleico.

EJEMPLO 9.

- 20. 50 partes del compuesto de complejo de cobre indicado en el ejemplo 8 son disueltas en 1000 partes de agua y neutralizadas con carbonato sódico. A ello se adiciona 25 partes de acetato sódico cristalizado y una solución de 20 partes de
- 25.

252601



- 2,4,6-tricloropirimidina en 200 partes de alcohol. La mezcla es intensamente agitada durante 4 horas a 50 - 60°. El colorante formado es precipitado mediante sal, filtrado y secado. Tiñe el algodón en tonos de color rojorrubí. El análisis del colorante da una proporción de 1,9 átomos de cloro por grupo azoico.
- 5.

E J E M P L O 10.

- 40,4 partes del colorante obtenido a base de 4-nitro-2-aminofenol diazotado y ácido 1-amino-5-oxinaftalín-7-sulfónico en solución alcalina al carbonato sódico y en presencia de bases de piridina, son transformadas con arreglo a las indicaciones en el ejemplo 4 en el correspondiente compuesto de complejo de cromo. Este es precipitado por adición de cloruro sódico, separado por filtración, otra vez disuelto en 1000 partes de agua, mezclado con 10 partes de bicarbonato sódico y a 30 - 40° con la solución neutralizada de producto de condensación primario obtenido a base de 19 partes de cloruro cianúrico y 17,3 partes de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico. Después de terminada la reacción el colorante es precipitado con sal y filtrado. Tiñe el algodón en tonos sólidos de color gris negruzco que tira a rojo.
- 10.
- 15.
- 20.

- Un colorante que tiñe de gris azulado que tira a verde con propiedades similares es obtenido, si se utiliza en lugar del 4-nitro-2-aminofenol indicado el correspondiente 5-nitro-compuesto.
- 25.

E J E M P L O 11.

- A una solución de 26,1 partes de sal sódica de ácido 1-amino-5-oxinaftalín-7-sulfónico en 400 partes de agua, se adiciona una solución acuosa de 34,2 partes de sal sódica de la 6-(3'-sulfofenil)-amino-2,4-diclorotriazina y se calienta
- 30.

252601



a 25 - 30°. En el transcurso de 2 a 3 horas se incorpora a gotas una solución de hidróxido sódico diluída de tal manera que el pH de la mezcla reaccional es mantenido entre 5,5 y 6,6.

5. La solución obtenida del compuesto de monoclorotriazina es enfriada a 0 - 5° y mezclada con 20 partes de bicarbonato sódico. Entonces se deja afluir el diazocompuesto obtenido de modo usual a base de 17,3 partes de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico. El colorante obtenido tiñe la fibra celulósica en tonos muy sólidos a lavado de un anaranjado rojizo.

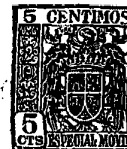
10. Si se utiliza como diazocomponente el ácido 1-aminobencen-2-sulfónico, el ácido 1-aminobencen-2-carboxílico, entonces se obtiene colorantes que tiñen en tonos algo más amarillos, o bien algo más rojos. Con ácido 1-aminobencen-4-metoxibencen-2-sulfónico se obtiene un rojo. Igualmente con ácido 15. 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico.

El compuesto de triazina utilizado en este ejemplo puede ser substituído por la misma cantidad de 6-(4'-sulfofenil)-amino-2,4-diclorotriazina, obteniéndose al efecto colorantes con propiedades muy similares.

20. El colorante de este ejemplo puede ser preparado, asimismo copulando el diazocompuesto del ácido 1-aminobencen-3-sulfónico en solución alcalina al carbonato sódico con el ácido 1-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, y tratando el colorante obtenido con el derivado de triazina.

25. Se obtiene un colorante un poco más puro, utilizando como componente de copulación el ácido 1-acetilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico y disociando por hidrólisis el grupo aceto una vez terminada la copulación.

30. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en de-



talle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

5.

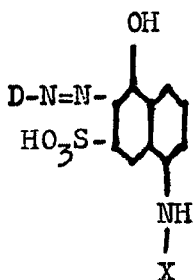
= . =

NOTA

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridades suizas núms. 64 984 del 13 de Octubre de 1958 y 77 209 del 21 de Agosto de 1959, existiendo en ambas unidad de invención:

10.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos monoazocolorantes, caracterizado porque se prepara con arreglo a métodos de por sí usuales colorantes monoazoicos de fórmula



en la que significan

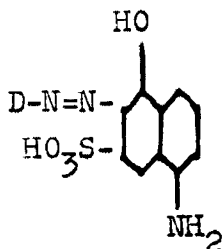
15.

D el radical de un diazocomponente que contiene, preferentemente grupos de ácido sulfónico, y X un sustituyente apto para reaccionar.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar una trihalógeno-1,3,5-triazina,

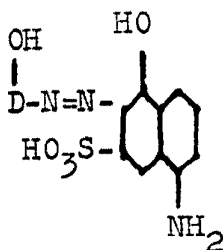


particularmente la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, por una parte, con un colorante aminomonoazoico de fórmula



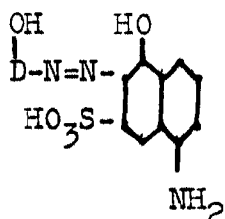
5. en la que D significa el radical de un diazocomponente, y por la otra, con amoníaco, con un alcohol o fenol, con un mercaptano, o con una amina, preferiblemente primaria, en cualquier orden de tal manera que se origina un producto de condensación de colorante de triazina que contiene halógeno.

10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza compuestos de complejo de cobre de colorantes o,o'-dioximonoazoicos de fórmula



en la que D significa un radical de benceno que contiene grupos de ácido sulfónico.

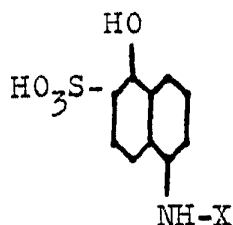
15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza compuestos de cromo 1:2 de colorantes de fórmula



en la que D significa un radical de benceno.



5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se prepara los colorantes mediante copulación de aminas aromáticas diazotadas exentas de grupos oxi con compuestos de fórmula



5. en la que X significa un sustituyente apto para reaccionar.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se utiliza componentes de copulación de fórmula



10. en la que X representa un grupo NH_2 , el radical de una amina primaria alifática de bajo peso molecular, o un grupo arilamino que contiene preferentemente grupos de ácido sulfónico.

7. Procedimiento para la preparación de nuevos monoazocolorantes.

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

Madrid, a 10 de Octubre de 1959.

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES