



C E R T I F I C A D O

D E

A D I C I O N

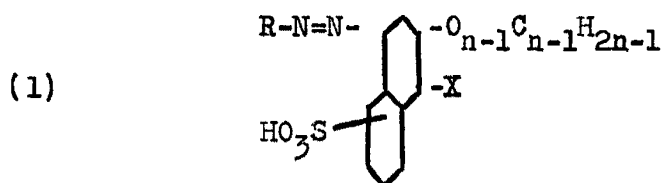
259724

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 251.608,"
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES
AZOICOS", a favor de la firma suiza, CIBA SOCIETE ANONYME,
domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La patente principal se refiere a nuevos valiosos co-
lorantes azoicos que presentan por lo menos dos grupos inten-
samente ácidos, hidrosolubilizadores, y que corresponden a
la fórmula



5. en la que significan

R el radical de un componente diazoico exento de grupos
azo, preferentemente el radical de un ácido bencen- o

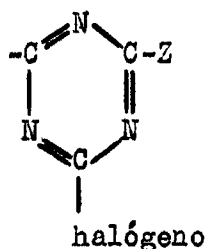
259724



naftalinsulfónico,

n un número entero positivo por valor de a lo sumo 2, y
 X el radical de una 1,3,5-triazona halogenada, enlazada
 por un puente amino, particularmente por un puente de
 -NH-, de fórmula

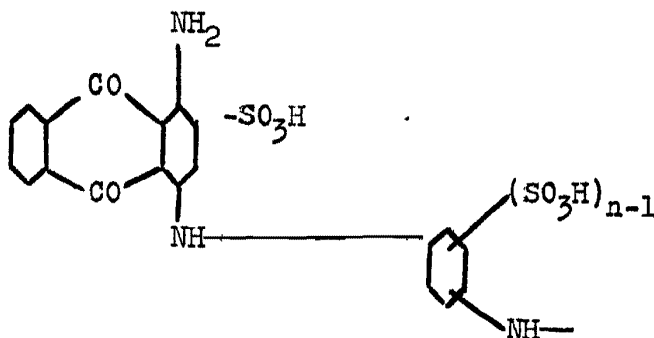
5.



en la que Z significa el radical de un colorante enla-
 zado por un grupo NH-, preferentemente el radical de
 un azocolorante.

Ahora bien, se ha encontrado que los colorantes de la
 definición anterior son particularmente valiosos, si Z no re-
 presente el radical de un azocolorante enlazado por un grupo
 NH-, sino un radical de antraquinona de fórmula

10.

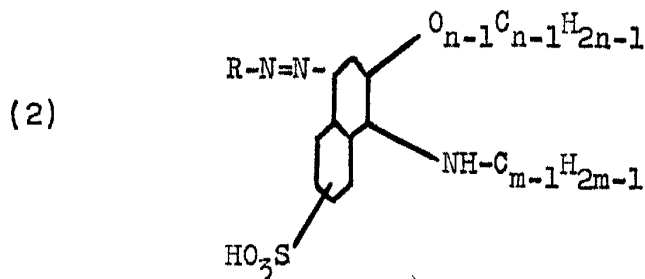


en la que n significa un número entero por valor de a lo sumo 2.

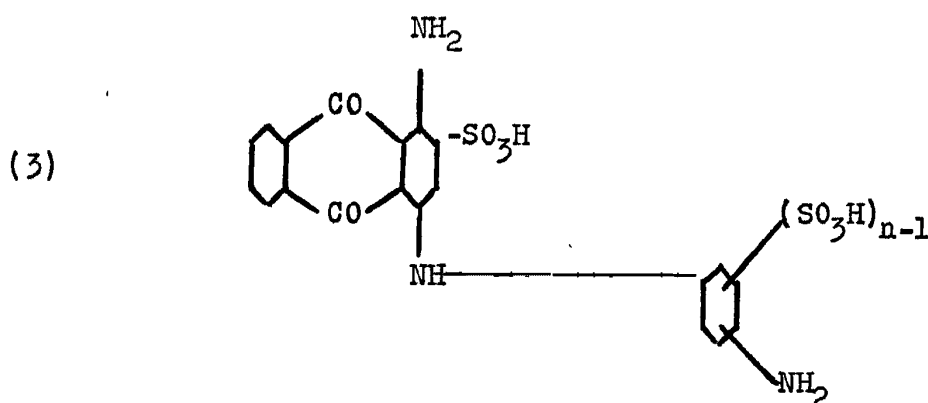
Para la preparación de los colorantes según la invención
 se puede condensar trihalógeno-1,3,5-triazinas, particularmente
 la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, por una parte, con un colo-
 rante aminomonoazoico de fórmula

15.

259724



en la que R y \underline{n} tienen el significado indicado al dilucidar la fórmula (1) y \underline{m} significa un número entero positivo por valor de a lo sumo 3 y, por la otra, con un colorante de antraquinona de fórmula



5. en la que \underline{n} significa un número entero por valor de a lo sumo 2, en cualquier orden de tal modo que se originen productos de condensación de triazina que contienen halógeno.

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, el ácido 1-aminonaftalin-8-sulfónico y, ante todo, el ácido 1-aminonaftalin-6- o -7-sulfónico.

10. Los diazocomponentes a copular con estos componentes de copulación pueden contener substituyentes hidrosolubilizadores y no hidrosolubilizadores, por ejemplo hidrosolubilizadores intensamente ácidos, como grupos de ácido sulfónico. Estos diazocomponentes pueden ser, además, tanto compuestos relativamente sencillos, por ejemplo aminobencenos y su ácido sulfó-
- 15.



nico, ácido aminonaftalinsulfónico, ácidos aminopiren- o -cristensulfónicos, o ácidos aminonaftolsulfónicos, como asimismo compuestos diazotados más complicados que, no obstante, no deben contener ningún grupo azo.

5. Como ejemplos de aminas, cuyos diazocompuestos son utilizables para la copulación con los azocomponentes indicados que contienen grupos amino acilables, se puede mencionar, por ejemplo los siguientes:
- Ácido 1-aminobencen-2-, -3-, o -4-sulfónico,
10. 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,
15. ácido 2-metoxi- o 2-metil-1-aminobencen-4-sulfónico,
- ácido 5-acetilamino-2-aminobencen-1-sulfónico,
- 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,
20. ácido 5-amino-2-nitrobenzoico, .
- 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,
25. ácido 2-aminonaftalin-4-, -6-, -7- o -8-sulfónico,
- ácido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico,
- ácido 1-aminonaftalin-2,5-7-trisulfónico,
- ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico,
- ácido 2-aminonaftalin-4,8-, 5,7- o 6,8-disulfónico
30. ácido 1-(3'- o 4'-aminobenzoil)-aminobencen-3-sulfónico,



ácido 3-aminopiren-8- o -10-monosulfónico,
 ácido 3-aminopiren-5,8- o -5,10-disulfónico,
 ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico, además
 O-acetilderivados del ácido aminonaftolsulfónico, por ejemplo
 5. los O-acilderivados del ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6- o
 -4,6-disulfónico, ácido dehidrotiotoluidin-mono- o -disulfó-
 nico, etc.

La copulación de los diazocompuestos obtenidos por
 ejemplo con ayuda de ácido mineral, particularmente ácido
 10. clorhídrico y nitrito sódico, con los mencionados ácidos
 aminonaftalinsulfónicos tiene lugar según métodos de por sí
 conocidos.

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 queden
 15. remanentes todavía dos átomos de halógeno sustituibles de
 los que uno es substituído según el presente procedimiento
 por el radical de un aminocompuesto de fórmula (3). Como ami-
 nocompuestos de esta naturaleza, al efecto, entran en cuenta
 20. por ejemplo el ácido 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraqui-
 non-4',2-disulfónico y el ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilami-
 no)-antraquinon-3',2-disulfónico; además, el ácido 1-amino-
 -4-(3'- o 4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico y el
 ácido 1-amino-4-(3'-amino-4-metilfenilamino)-antraquinon-2-
 25. -sulfónico.

La condensación según el invento es llevada a cabo
 convenientemente con empleo de fijadores de ácidos, como
 carbonato sódico o hidróxido sódico, y bajo tales condicio-
 nes que en el producto terminado quede remanente todavía un
 30. átomo de halógeno sustituible, es decir, por ejemplo en



23124
disolventes orgánicos, o a temperaturas relativamente bajas en medio acuoso.

- Los colorantes obtenidos según la invención son apropiados para la tintura y estampación de los materiales más diversos, como lana, seda, cuero y superpoliamidas, pero particularmente, de materiales que contienen celulosa de estructura fibrosa, como lino, celulosa regenerada y, ante todo, algodón. Se prestan muy particularmente para la tintura según el llamado procedimiento tintóreo Pad o de impregnación, según el cual el género es impregnado con soluciones de colorante acuosas y, eventualmente, asimismo salinas y los colorantes son fijados, después de un tratamiento alcalino, preferiblemente en caliente. Este procedimiento y el método tintóreo directo que con muchos de los colorantes obtenidos según el presente procedimiento es aplicable también, dan valiosas coloraciones fijadas sólidas al lavado, mientras que según el procedimiento de estampación son obtenidas estampaciones sólidas.

- Las tinturas y estampaciones obtenibles con los nuevos colorantes sobre las fibras celulósicas se distinguen por regla general por una buena solidez a la luz y, ante todo, por eminentes solideces a la humedad, particularmente una muy buena solidez al lavado.

- En los siguientes ejemplos, 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.

E J E M P L O 1.

- 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'-



25024

- aminofenilamino)-antraquinon-2,3'-disulfónico en 500 partes de agua y se agita durante dos horas a 5 - 10°. Mediante adición de solución de hidróxido sódico diluído se mantiene el pH continuamente entre 6 y 7. Entonces se añade la solución
5. neutra de 55,6 partes del colorante aminoazoico que es obtenido, del modo descrito en el ejemplo 2, por 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. Mediante adición, de vez en
10. cuando, de solución de hidróxido sódico diluída, el pH es mantenido continuamente escasamente encima de 7.

Mediante adición de sal común se precipita el colorante formado, secándolo. Tiñe la fibra celulósica según el llamado procedimiento tintóreo Pad en sólidos tonos de verde

15. aceituna.

E J E M P L O 2.

- 30,3 partes de ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico son bien agitadas con 300 partes de agua caliente de 25°, añadiendo 25 partes de ácido clorhídrico al 30% y diazotando a 20° con 7,1 partes de nitrito sódico. Al cabo de 30 minutos ha quedado terminada la diazotación. Se hace afluir
20. a una solución ajustada al pH 7 de 22,3 partes de ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico en 200 partes de agua a una temperatura de 5 a 10°. Espolvoreando ocasionalmente bicarbonato sódico sólido, es mantenido un pH de aproximadamente 4. Después
25. de una agitación de 3 a 4 horas ha quedado terminada la copulación. La mezcla de copulación es ajustada con solución de hidróxido sódico diluído al pH 7, enfriada a 0° mediante adición de hielo y agregada a una fina suspensión de 18,6
30. partes de cloruro cianúrico en 300 partes de agua helada.



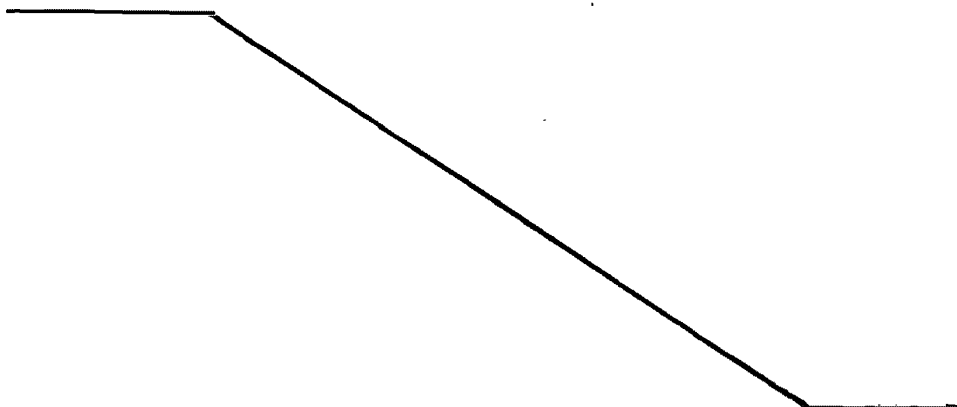
281724

Se agita durante dos horas a 0 - 5° y se mantiene mediante adición ocasional de solución de hidróxido sódico diluido el pH a 5 - 6.

5. Entonces se adiciona la solución ajustada al pH 7 de 48,9 partes de ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,3'-di-sulfónico en 500 partes de agua, se calienta a 40° y se agita durante 6 horas a esta temperatura. El pH es mantenido continuamente a aproximadamente 6.

10. Por adición de sal común se precipita el colorante formado y se seca. Tíñe la fibra celulósica según el llamado procedimiento tintoreo Pad, o según el procedimiento de desarrollo sobre la fibra, en sólidos tonos de verde oliva.

15. Según los procedimientos del ejemplo 1 y del ejemplo 2 se puede preparar ulteriores colorantes de color aceituna hasta verde aceituna, muy similares. En la Tabla siguiente están indicados ejemplos ulteriores que son obtenidos mediante condensación de cloruro cianúrico, por una parte, con uno de los monoazocolorantes relacionados en la columna I, por la otra, con uno de los colorantes de antraquinona, relacionados en la columna II; en la columna III están indicados cada vez el tono de color de las tinturas o estampaciones obtenibles con el correspondiente compuesto de monoclorotriazina sobre algodón.





25 1724

I Colorante monoazoico		II	III
Diazocompo- nente	Componente de co- pulación	Colorante de an- traquinona	
Ácido 1-amino- -2-metilbencen- -4-sulfónico	ácido 1-aminonafta- lin-6-sulfónico	Ácido 1-amino-4- -(4'-amino-fenil- amino)-antraqui- non-2,3'-disul- fónico	verde aceituna
ácido 2-amino- naftalin-5,7- -disulfónico	"	"	"
ácido 2-amino- naftalin-3,6- disulfónico	"	"	"
ácido 2-amino- naftalin-4,8- disulfónico	ácido 1-aminonafta- lin-8-sulfónico	"	"
"	ácido 1-aminonafta- lin-7-sulfónico	"	"
"	"	ácido 1-amino-4- -(3'-aminofenil- amino)-antraqui- non-2,4'-disul- fónico	aceituna
"	ácido 1-aminonafta- lin-6-sulfónico	"	aceituna

EJEMPLO 3.

2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 son disueltas en 100 partes de agua. Con la solución obtenida se impregna a 60 - 80° en el fular un tejido de algodón, expresando el líquido en exceso de tal manera que el género retenga un 75% de su peso en solución de colorante.

El género así impregnado es secado, luego impregnado a temperatura ambiente en una solución que contiene por litro 10 partes de hidróxido sódico y 300 partes de cloruro sódico, es exprimido a un 75% de absorción de líquido y vaporizado durante 60 segundos a 100 - 101°. Entonces es enjuagado, tra-



258724

tado 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, enjuagado y secado. Se obtiene una tintura sólida a lavado y luz.

5.

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, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

10.

= . =

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes suizas Nº 75 856 de 17 de Julio de 1959 y 1182/60 de 3 de febrero de 1960, existiendo en ambas unidad de invención.

15.

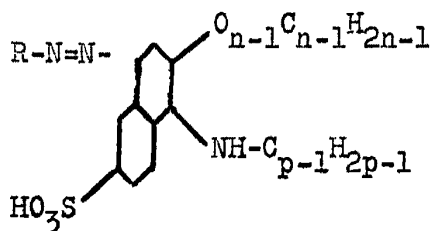
1. Mejoras en el objeto de la patente principal Nº 251.608, por "Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos", caracterizadas porque se condensa 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triazinas, particularmente la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, por una parte, con un aminomonoazocolorante de fórmula

20.

= 12 =



= 11 =

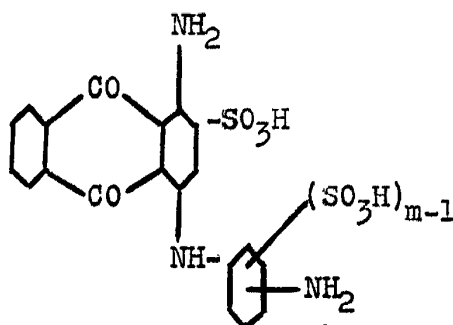


259724

en la que significan

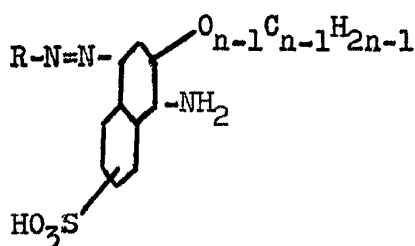
R el radical de un diazocomponente exento de grupos azo, preferentemente, el radical de un ácido benzen- o naftalinsulfónico,

5. n un número entero positivo por valor de a lo sumo 2, y p un número entero positivo por valor de a lo sumo 3, y por la otra, con un colorante de antraquinona de fórmula



10. en la que m significa un número entero positivo por valor de a lo sumo 1, en cualquier orden de tal manera que se originen productos de condensación de triazina que contienen halógeno.

2. Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque se transpone colorantes que contienen por lo menos dos grupos de ácido sulfónico, de fórmula

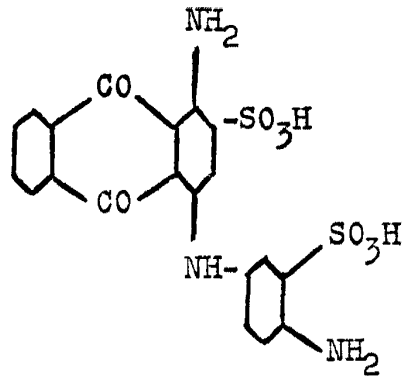


15. en la que significan

259724



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



5. en colorantes de monoclorotriazina.

3. Mejoras en el objeto de la patente principal
 Nº 251.608, por "Procedimiento para la preparación de nuevos
 colorantes azoicos".

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

Madrid, a 16 de Julio de 1.960

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.