



262 894

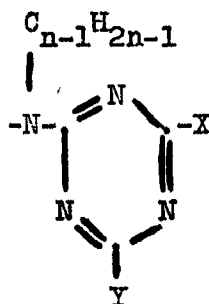
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COLORANTES DE TINA INDIGÓIDES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a colorantes de tina indigóides que contiene por lo menos un radical de triazina de fórmula



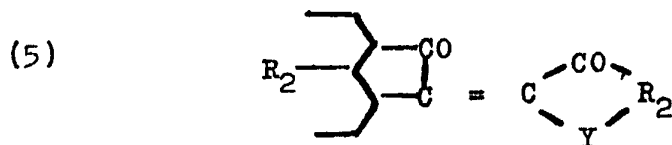
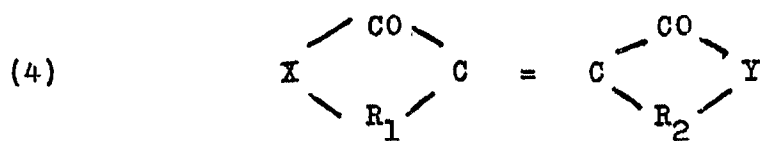
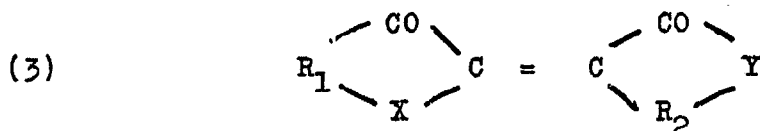
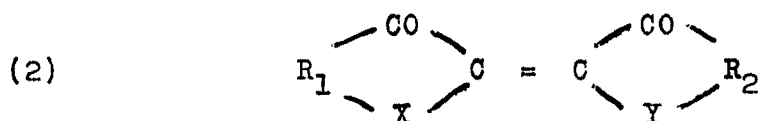
(1)



204094

en la que X e Y significan sendos átomos de H, o sendos substituyentes de los que por lo menos uno representa, preferentemente un átomo de halógeno y n significa un número entero por el valor de a lo sumo 5.

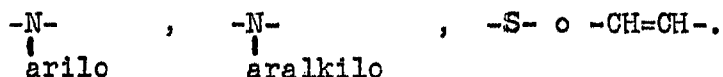
5. El concepto de colorantes de tina indigóides abarca índigo, tioíndigo, así como sus derivados y compuestos análogos. Pueden ser divididos en 4 grupos principales que son representados por las fórmulas siguientes:





262894

a cuyo efecto R_1 y R_2 representan radicales aromáticos que pueden estar ulteriormente substituidos, por ejemplo por átomos de halógeno, grupos alkilo, alcoxi, amino, o de ácido carboxílico, y X e Y los grupos -NH-, $\underset{\text{alkilo}}{\underset{|}{\text{N}}}$ -



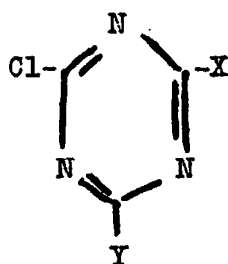
5. Particularmente valiosos son los colorantes de la presente solicitud que llevan la agrupación reactiva en un núcleo externo, además los colorantes puramente tioindigoides y los colorantes indigoides a base de acenaftenquinona,

10. El radical de triazina de fórmula (1) puede estar enlazado, ya sea directamente, ya sea por un puente, por ejemplo un grupo metileno, o por un radical de fórmula



con la molécula de colorante.

15. Se llega a los nuevos colorantes, condensando colorantes indigoides (particularmente colorantes tioindigoides, o tales a base de acenaftenquinona) que contienen por lo menos un grupo amino acilable, ante todo en un núcleo externo, con clorotriazinas de fórmula



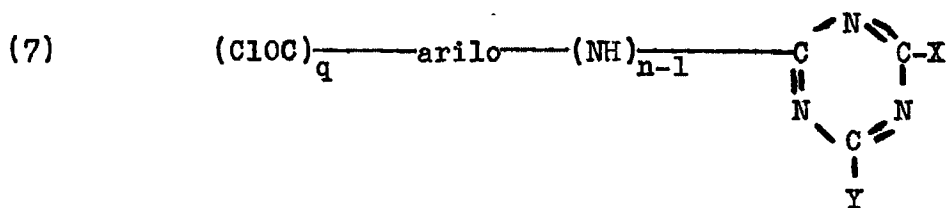
(6)



5. en la que X e Y significan átomos de hidrógeno, o sendos substituyentes, o condensando un componente indigoíde que contiene un grupo amino acilable con una clorotriazina de fórmula (6), transformando el componente que contiene el radical de triazina según métodos usuales en un colorante indigoíde, y substituyendo eventualmente en los radicales de triazina aún átomos de cloro presentes por grupos amino, oxi, o mercapto, eventualmente substituídos.

10. Según una modificación del presente procedimiento, también se puede transponer un componente indigoíde que contiene por lo menos un grupo amino acilable con un derivado reaccionable, particularmente un cloruro de un ácido aril-carboxílico que contiene por lo menos un grupo de fórmula (1) enlazado directamente o por un puente de -NH- al radical aroílo y que, preferentemente, corresponde a la fórmula general

15.



20. en la que arilo significa preferentemente un radical benceno, n y q números enteros por el valor de a lo sumo 2, y X e Y sendos átomos de hidrógeno, o un substituyente, y substituir en aquellos de los productos de transposición obtenidos que en el radical de triazina aún contienen átomos de



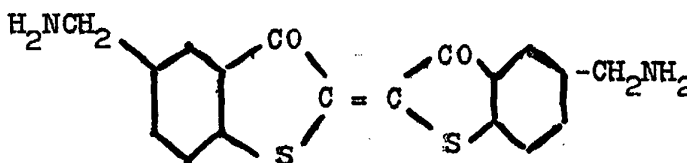
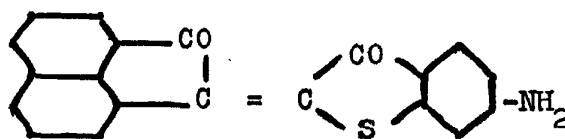
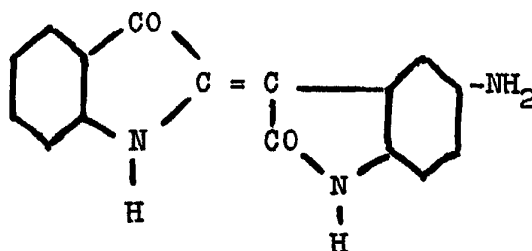
262894

cloro, en caso deseado, los átomos de cloro por grupos amino, oxi, o mercapto, eventualmente substituídos.

Como sustancias de partida apropiadas para el presente procedimiento, se muestran ante todo colorantes indigoídes que contienen por lo menos un grupo amino primario, preferentemente externo. Este puede estar situado directamente en un núcleo aromático, o estar enlazado con el colorante por un puente, por ejemplo un puente de metileno. Como ejemplos se indica indigo, o tioindigo, con 1 o 2 grupos amino, por ejemplo en posición 4,4', 5,5' o 6,6'; además los compuestos de fórmula

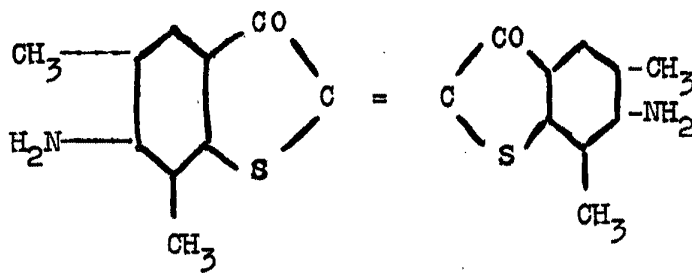
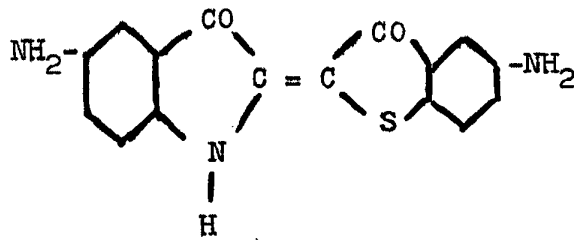
5.

10.





262894



En las triazinas de fórmula (6), o bien (7), que llegan a transposición, preferentemente, por lo menos uno de los substituyentes X e Y es un átomo de cloro. De particular interés es el cloruro cianúrico. En la condensación del mismo con una monoamina se obtiene una diclorotriazina en la que se puede substituir ambos átomos de cloro por fases o gradualmente por grupos amino, oxi o mercapto, eventualmente substituídos, por ejemplo mediante transposición con amoníaco, un compuesto de hidróxilo alifático o aromático como alcohol metílico, etílico o butílico, fenol, o-, m- o p-cresol, 4-butilo-secundario-fenol, 4-amilo-terciario-fenol, dialkilfenoles, p-clorofenol, mercaptanos alifáticos o aromáticos como metil-, etil- o bencilmercaptano, o bien sus sales de metal alcalino, además beta-oxietilmercaptano, tiofenol (fenilmercaptano), ácido tioglicólico, ácido mercaptosuccínico (ácido di-tiomálico) y similares, pero

5.

10.

15.

262894



5. ante todo compuestos de nitrógeno orgánicos, como metil-, dimetil-, etil-, dietil-, isopropil-, butil-, hexil-, febil-, tolil-, 4-clorofenil-, N-metilfenil- o ciclohexilamina; además beta-cloroetilamina, metoxietilamina, gamma-metoxipropilamina, mono- y dietanolamina, glicocol, éster aminocarbónico, como el éster metílico o etílico, etiléster aminoacético, aminoacetamida, ácidos aminoetansulfónicos, 1-aminobencen-2- o -4-metilsulfona, ácidos aminobenzoicos o sus ésteres, ácidos 1-aminobencen-2,5-disulfónicos, ácido 1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico, o bien sus sulfamidas, cloruros y ésteres. La diclorotriazina obtenida mediante condensación de cloruro cianúrico con un monoaminoindigoíde puede ser transpuesta, como es natural, asimismo con un mol ulterior de aminoindigoíde, convenientemente en el mismo recipiente.
10. En lugar de cloruro cianúrico se puede utilizar también los productos de condensación del mismo con uno de los antes mencionados amino-, oxi- o mercaptocompuestos, así como los cloruros de ácido de fórmula (7).
- 15.

20. Como ejemplos de ácidos arilcarboxílicos apropiados de fórmula (7) se indica los siguientes:

2-carboxifenilamino-4,6-diclorotriazina,
2-carboxifenilamino-4-amino-6-clorotriazina,
2-carboxifenilamino-4-dimetilamino-6-clorotriazina,
2-carboxifenilamino-4-etilenimino-6-clorotriazina,
2,4-di-(carboxifenilamino)-6-clorotriazina,
2-carboxifenil-4,6-diclorotriazina,
2,4-di-(carboxifenil)-6-clorotriazina,
2-(3',5'-dicarboxifenilamino)-4-amino-6-clorotriazina.

562894



La transposición de los aminoindigoides con los cloruros de triazina tiene lugar, convenientemente, en un disolvente orgánico indiferente, por ejemplo nitrobenceno, clorobenceno u o-diclorobenceno, a temperatura aumentada.

5. Con empleo de un componente indigoide que contiene grupos amino, por ejemplo de una aminoindoxil-, -tioindoxil- o aminoisatina como materia de partida, el producto de condensación obtenido ha de ser transformado eventualmente después de la substitución de un átomo de cloro por el radical de una amina, un oxi- o mercaptocompuesto, mediante oxidación o condensación con un componente usual para la preparación de colorantes indigoides, en el colorante.
- 10.

15. Los colorantes obtenidos con arreglo al presente procedimiento son nuevos. Son apropiados para la tintura y estampación de los materiales más diversos, particularmente de materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, y eso tanto de fibras sintéticas, por ejemplo a base de celulosa regenerada o viscosa, como de materiales naturales, por ejemplo lino, o ante todo, algodón según los procedimientos usuales de tintorería de tina y de estampación. Las tinturas obtenidas se distinguen por buenas solideces a la humedad.
- 20.

25. 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.

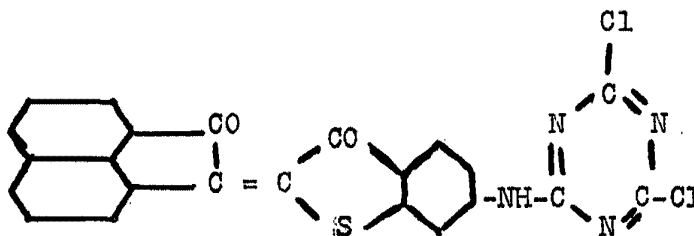
E J E M P L O 1.

30. 3,3 partes de $\sqrt{\text{acenaften-(1)}}$ - $\sqrt{\text{6-aminotionaften-(2)}}$ -índigo son disueltas mediante calentamiento en 70 partes de nitrobenceno seco y mezcladas seguidamente a 160° con la solución de 3,0 partes de cloruro cianúrico en 15 partes de

262894

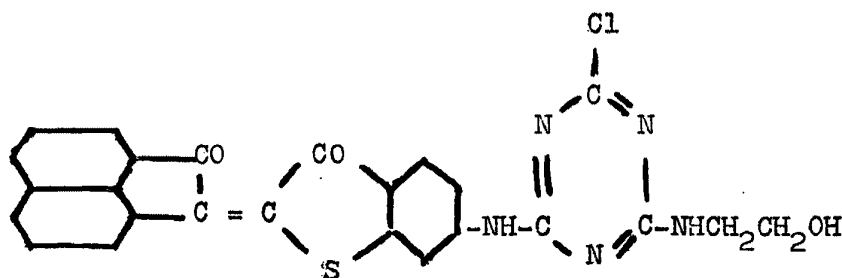


nitrobenceno. La cristalización de producto de monocondensación de fórmula



se inicia inmediatamente. Se agita posteriormente durante 6 horas a 150-160° y entonces se puede aislar el producto después del enfriamiento de la solución reaccional mediante filtración y lavar con poco nitrobenceno. Este material de filtración por aspiración húmedo de nitrobenceno entonces es suspendido en 80 partes de nitrobenceno seco y calentado en el baño maría a 90-100°. Se deja afluir a gotas bajo agitación en el transcurso de una hora 2,5 partes de monoetanolamina. Se agita ulteriormente durante 15 horas a 95-100° y entonces se deja enfriar. El colorante es filtrado, lavado con nitrobenceno, metanol y finalmente, con agua y puede ser secado al vacío a 70-80°.

15. Este nuevo colorante de tina indigoíde de fórmula



262534



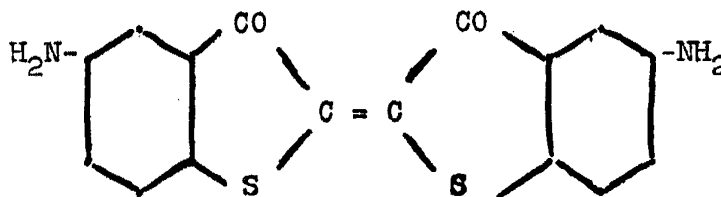
representa en estado seco un polvo rojo.

Algodón y celulosa regenerada son teñidos de tina al hidrosulfito alcalina en tonos de un intenso rojopardusco de muy buena solidez a lavado y cloro.

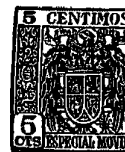
5. Si se utiliza en este ejemplo en vez de 2,5 partes de monoetanolamina una cantidad equimolecular de dietanolamina o de N-metiletanolamina, entonces se obtiene colorantes con propiedades similares.

E J E M P L O 2.

10. 6,5 partes del diamino-tioíndigo de fórmula

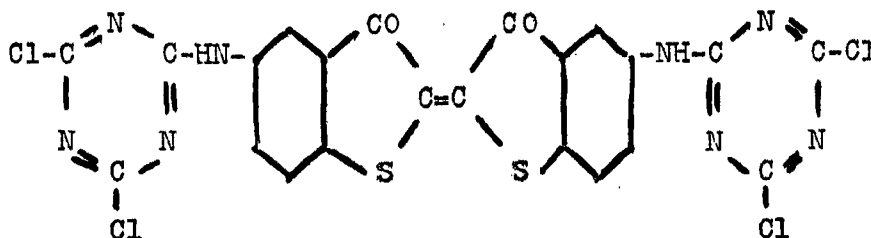


15. son calentadas en 150 partes de nitrobenzeno a 160° y mezcladas con la solución de 12 g de cloruro cianúrico en 50 partes de nitrobenzeno. Después de la adición de 0,1 parte de piridina se calienta ulteriormente bajo agitación durante 6 horas a 150-160°. Después de terminada la cianuración se enfría a temperatura ambiente y se aísla mediante filtración el colorante, se lava con nitrobenzeno, luego con alcohol y se seca a 40° al vacío.



El colorante de fórmula

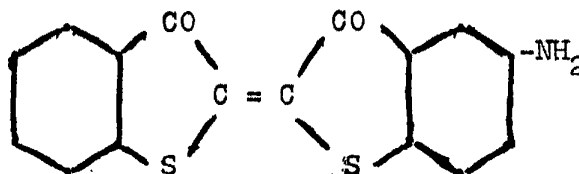
262204



5. tiñe algodón y celulosa regenerada de tina al hidrosulfito alcalina en tonos azules que tiran a rojo de muy buenas solideces. La fijación del colorante sobre la fibra es tan buena que la intensidad de color, incluso durante el tratamiento con disolventes orgánicos calientes, como dimetilformamida o piridina ya no disminuye esencialmente.

EJEMPLO 3.

3,4 partes del 5-amino-tioíndigo de fórmula



10. son calentadas en 130 partes de nitrobencono a 150° y mezcladas con la solución de 3,1 partes de cloruro cianúrico en 10 partes de nitrobencono. Bajo agitación se calienta durante 8 horas a 150-160°, dejando enfriar entonces y se

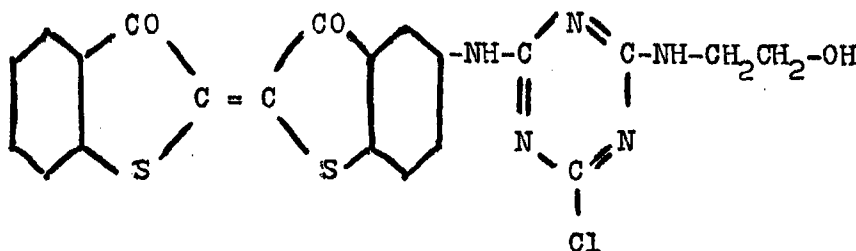


262804

aisla mediante filtración el producto de cianuración, se la con nitrobenceno, luego con acetona y se seca al vacío a 40°.

- 5. 4, 1 partes del producto de cianuración son suspendidas en 100 partes de nitrobenceno y calentadas a 90-95°. En el transcurso de dos horas se adiciona a gotas 1,1 partes de monoetanolamina y se agita ulteriormente aún durante 12 horas a 90°. Después del enfriamiento es filtrado, lavado con nitrobenceno, luego con alcohol y secado al vacío a 80°.

- 10. El colorante de fórmula



tiñe algodón y celulosa regenerada de tina al hidrosulfito alcalina en tonos de color violeta, sólidos, de solidez a disolventes particularmente buena.

E J E M P L O 4.

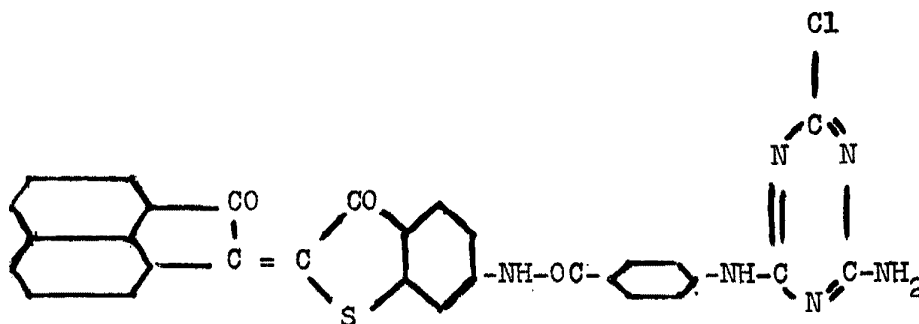
- 15. 3,2 partes de 2-(4'-carboxifenilamino)-4-amino-6-cloro-1,3,5-triazina son mezcladas en 100 partes de nitrobenceno seco y 0,5 partes de dimetilformamida bajo agitación con 2 partes de cloruro de tionilo. Se calienta a 95-100° hasta que se ha formado una solución clara del cloruro de ácido.
- 20. Seguidamente son adicionadas 3,3 partes de [ácenaften-(1)]- [6-aminotionaften-(2)]-índigo, disueltas en 70 partes de



202094

nitrobenceno caliente, y condensadas durante 6 horas bajo agitación a 135-140°.

Después del enfriamiento es aislado por filtración el colorante de fórmula



5. lavado con nitrobenceno, luego con alcohol, y secado al vacío a 70°.

Algodón y celulosa regenerada con teñidos en tina al hidrosulfito alcalina en tonos de un rojo anaranjado de muy buena solidez a lavado y cloro.

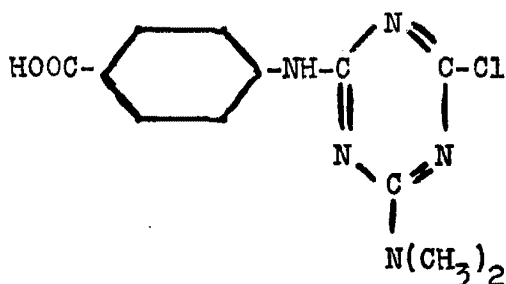
10. La 2-(4'-carboxifenilamino)-4-amino-6-cloro-1,3,5-triazina utilizada en este ejemplo puede ser preparada mediante condensación acuosa de una suspensión fina de 2-amino-4,6-dicloro-3,5-triazina y la sal sódica del ácido 4-aminobenzoico en la proporción molar de 1:1 a 30 - 40°, y se condensa, primero cloruro cianúrico y la sal sódica del ácido 4-aminobenzoico en medio acuoso a 0-4° en la 2-(4'-carboxifenilamino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina, transponiendo entonces a 30-40° con algo de amoníaco excedente un átomo de cloro ulterior.

20.

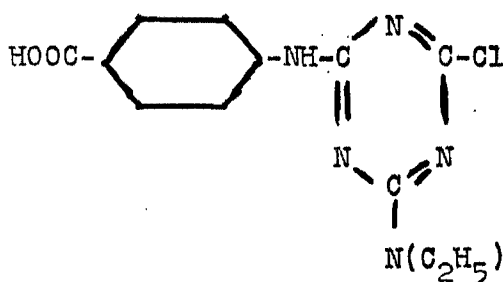


262094

Se obtiene igualmente buenos resultados si como componente de acilación es utilizada la 2-(4'-carboxifenilamino)-4-dimetilamino-6-cloro-1,3,5-triazina de fórmula



5. o la 2-(4'-carboxifenilamino)-4-dietilamino-6-cloro-1,3,5-triazina de fórmula



10. Estos componentes de acilación pueden ser preparados de modo similar como ello está descrito para la 2-(4'-carboxifenilamino)-4-amino-6-cloro-1,3,5-triazina en este ejemplo, mediante condensación acuosa de la sal sódica del ácido 4-aminobenzoico con 2-dimetilamino-4,6-diclorotriazina,

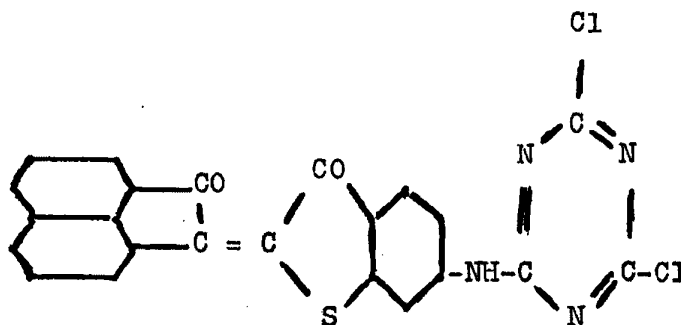


262894

o bien con 2-dietilamino-4,6-diclorotriazina.

EJEMPLO 5.

9,5 partes del producto intermedio descrito en el ejemplo 1, de fórmula



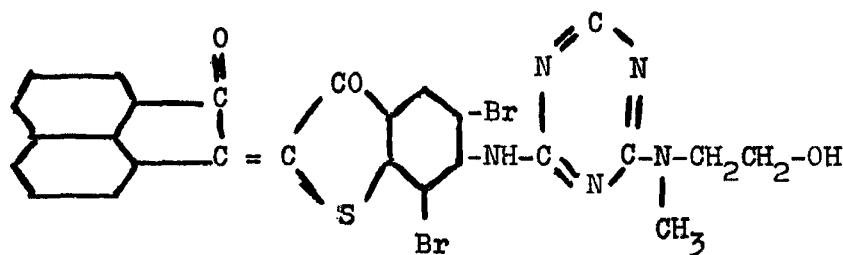
5. son suspendidas en 200 partes de nitrobenzono seco y mezcladas con 9,6 partes de bromo. Se calienta bajo agitación a 130°, se mantiene durante 2 horas a esta temperatura, se calienta a 155°, y después de atenuada la intensa generación de ácido bromhídrico, todavía durante 2 1/2 horas a 185°. Después del enfriamiento se filtra por aspiración, se lava con nitrobenzono, luego con acetona y se
10. seca el producto de bromación al vacío a 70°.

15. 6,4 partes de este producto de bromación son suspendidas en 100 partes de nitrobenzono seco y a 80 - 90° dentro de dos horas es adicionada a gotas la solución de 1,5 partes de N-metiletanolamina en 10 partes de cloroformo. Se agita aún durante 16 horas ulteriormente a 90°, se deja enfriar y se aísla el colorante mediante filtración. Es lavado con nitrobenzono, luego con alcohol y, finalmente, con agua, y secado al vacío a 60-70°.



El colorante que probablemente corresponden a la fórmula

262894



5. tiñe algodón y celulosa regenerada de tina al hidrosulfito alcalina en tonos de un rojo anaranjado de buenas solididades.

EJEMPLO 6.

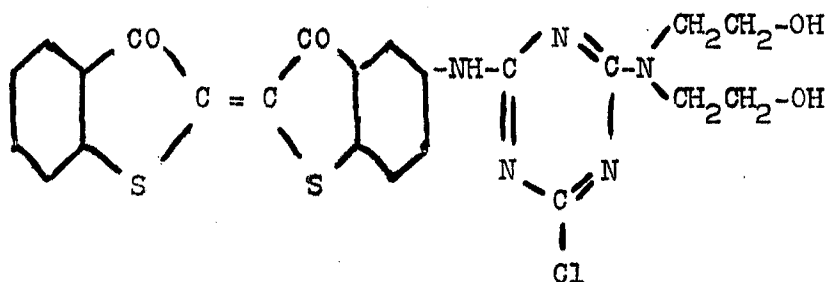
10. 4,6 partes del producto de cianuración descrito en el ejemplo 3 del 5-amino-tioindigo son suspendidas en 100 partes de nitrobenzenceno y calentadas a 90°. Dentro de 3 horas se adiciona a gotas bajo buena agitación la solución de 2,1 partes de dietanolamina en 10 partes de cloroformo y se agita aún durante unas cuantas horas a 90-100° ulteriormente.

15. Después del enfriamiento la suspensión de colorante es aislada por filtración y el material de filtración es lavado por aspiración con poco nitrobenzenceno, luego con alcohol y secado al vacío a 70-80°.



262,804

El colorante de fórmula



tiñe algodón y celulosa regenerada de la tina al hidrosulfito alcalina en tonos de un color violeta azulado sólidos, de solidez a los disolventes particularmente buena.

5. Se obtiene un colorante con propiedades similares, si en este ejemplo se utiliza en vez de 2,1 partes de dietanolamina 1,5 partes de N-metiletanolamina.

EJEMPLO 7.

10. 14 partes de colorante de fórmula según el ejemplo 1 son finamente molidas con 126 partes de una solución neutra de 125 partes de ácido dinaftilmetandisulfónico en 1000 partes de agua en un molino de bolas durante 24 horas. 16 partes de la pasta así obtenida son suspendidas en 100 partes de agua. Con esta suspensión es impregnado un tejido de algodón de modo que aumente por 75% de su peso y seguidamente
15. secado. Luego se impregna el tejido con una solución que por litro contiene 12 g de hidróxido sódico, 300 g de cloruro sódico y 30 g de hidrosulfito sódico, se exprime a un 75% de aumento de peso, se vaporiza la tintura durante 1 a 5 minutos a 100-101°, se enjuaga a fondo con agua fría, se trata
- 20.



262034

en una solución de bicarbonato sódico al 0,5%, se enjuaga, se enjabona durante 20 minutos a temperatura de ebullición en una solución al 0,3% de un producto de lavar exento de iones, se enjuaga y se seca. Se obtiene una tintura roja que tira a pardo de muy buena solidez a lavado y cloro.

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.



262894

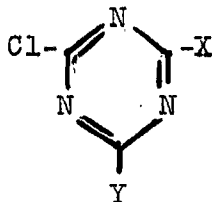
N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades núms. 81 341 del 1 de Diciembre de 1959 y 11751/60 del 20 de Octubre de 1960, existiendo en ambas unidad de invención:

5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina indigoides, caracterizado porque se condensa un colorante indigoide, o un componente de colorante indigoide que contienen por lo menos un grupo amino acilable, con una clorotriazina de fórmula

10.



en la que X e Y respectivamente significan un átomo de hidrógeno o un sustituyente de los que por lo menos uno representa un átomo de halógeno y porque se substituye eventualmente átomos de cloro, aun presentes en los productos de condensación obtenidos, por grupos amino, oxi, o mercapto, eventualmente substituídos, y porque se transforma los productos así obtenidos, en caso de necesidad, en colorante.

15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se condensa un colorante que contiene grupos amino primarios con el número de moles de cloruro cianúrico

20.

262094

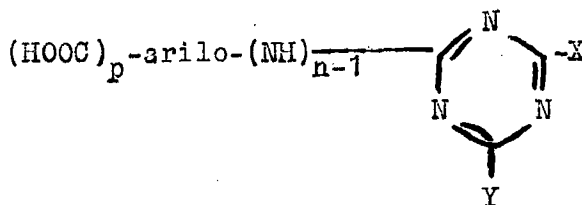


correspondiente al número de los grupos amino, y porque se substituye parcial o enteramente los átomos de cloro de la diclorotriazina así obtenida por amoníaco, una amina, un compuesto oxi o mercapto.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se transpone un colorante indigoide que contiene un grupo amino, con cloruro cianúrico en la proporción molar de aproximadamente 2:1.

10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se transpone un compuesto indigoide que contiene por lo menos un grupo amino acilable, con un derivado reaccionable, particularmente con un cloruro de un ácido carboxílico de fórmula

15.



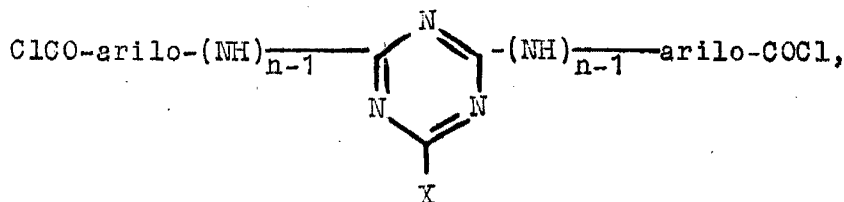
en la que representan

Arilo preferentemente un radical benceno,

X e Y respectivamente un átomo de hidrógeno, o un sustituyente, y

20. n y p números por el valor de a lo sumo 2.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se transpone un compuesto que contiene un grupo amino acilable primario con un cloruro de ácido dicarboxílico de fórmula



262.04



en la que X y n tienen la significación indicada, en la proporción molar de aproximadamente 2:1.

5. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se lleva a cabo las transposiciones en un disolvente orgánico indiferente en caliente.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza compuestos tioindigoides o colorantes de acenaftenquinona.

10. 8. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina indigoides.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 de Noviembre de 1960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAFSE ISERN GIBALLES

P.R.

tr:jpt

rm.