



ENE. 1961

264398

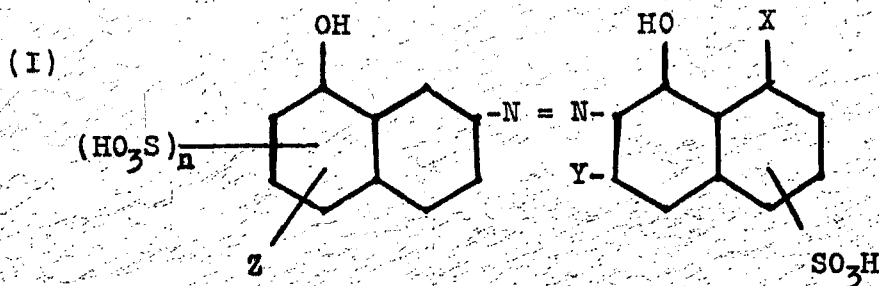
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos compuestos de complejo metálico de colorantes monoazoicos que como ácidos libres corresponden a la fórmula





264398

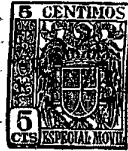
en la que significan

- n un número entero por el valor de a lo sumo 3,  
X un grupo acilamino,  
Y un átomo de hidrógeno, o un grupo de ácido sulfónico, y  
5. Z un átomo de hidrógeno, un grupo nitro, un átomo de halógeno, o un grupo acilamino, y a cuyo efecto por lo menos uno de los símbolos  
X y Z representa un radical acilamino, o triazinilamino alifático reaccionable.  
10.

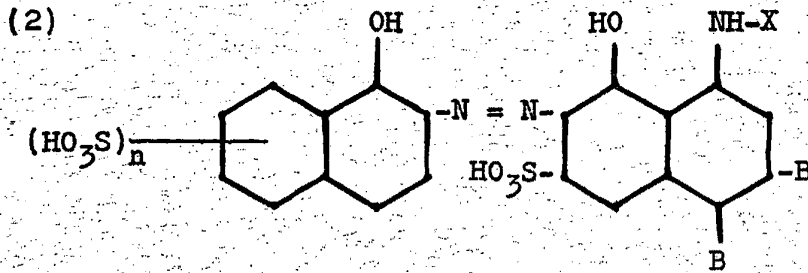
Por un radical acilamino alifático reaccionable se entiende una agrupación que bajo disociación de un enlace múltiple, o bajo disociación de un sustituyente en enlace flojo, particularmente de un átomo de halógeno, puede entrar en enlace químico con los grupos hidroxilo de la celulosa, ante todo el radical enlazado por un puente de nitrógeno de un ácido carboxílico alifático beta-halogenado y/o alfa,beta-insaturado, que contiene a lo sumo 3, o bien con presencia de un átomo de halógeno, a lo sumo 4 átomos de carbono.  
15.

Por un radical triazinilamino reaccionable se entiende un núcleo de 1,3,5-triazina enlazado por un puente de nitrógeno que contiene aun por lo menos un sustituyente disociable, directamente enlazado, particularmente un átomo de halógeno.  
20.

La invención se refiere, ante todo, a los compuestos 1 : 2 de cromo o de cobalto y a los compuestos 1 : 1 de cobre de tales monoazocolorantes y, particularmente, a los compuestos de cobre de monoazocolorantes de fórmula  
25.



264398



en la que significa una de ambas

B un átomo de hidrógeno, y la otra un grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ , representando

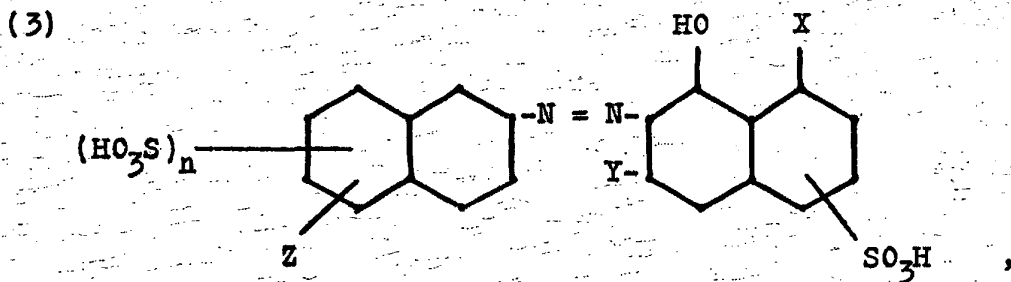
X un radical de 1,3,5-triazina por lo menos monohalogenado, y

5.

n un número entero positivo por el valor de a lo sumo 3.

Los nuevos colorantes monoazoicos que contienen metal pueden ser preparados mediante metalización de los correspondientes o,o'-dioxiazocolorantes exentos de metal, por cupriflicación oxidante de los monooxiazocolorantes de fórmula

10.



en la que X, Y, Z y n tienen la significación indicada en la dilucidación de la fórmula (1), o de tal manera que se acila en el grupo amino acilable compuestos de complejo de metal de colorantes de fórmula (I) en la que por lo menos uno de los símbolos X y Z significa un grupo amino acilable,

15.



264398

- ante todo un grupo  $\text{-NH}_2\text{-}$ , según métodos de por sí usuales, mediante anhídridos o halogenuros de un ácido alifático, cuyo radical acilo puede reaccionar con materiales fibrosos en el sentido mencionado bajo formación de una combinación química, o mediante halogenotriazinas, que se forma un radical acilo reaccionable.
- 5.
- Como anhídridos, o bien halogenuros de esta naturaleza, de ácidos alifáticos, cuyo radical acilo es reaccionable, se indica por ejemplo los anhídridos y halogenuros de ácidos carboxílicos alifáticos alfa,beta-insaturados, como por
10. ejemplo anhídrido cloromaleico, cloruro de ácido propiólico, cloruro de ácido acrílico, cloruro de ácido cloroacético, cloruro de ácido clorocrotónico y, particularmente, los halogenuros de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen
15. átomos de halógeno lábiles, como cloruro de cloroacetilo, cloruro de ácido sulfocloroacético, cloruro de ácido beta-bromo- o beta-cloropropiónico, o cloruro de ácido alfa,beta-dicloropropiónico; como halogenotriazinas se menciona: cloruro cianúrico, bromuro cianúrico, o los productos de
20. condensación primarios a base de cloruro cianúrico que contienen dos átomos de cloro y, en lugar del tercer átomo de cloro, un grupo  $\text{H}_2\text{N}$ , o un radical orgánico. Tales productos de condensación primarios son por ejemplo la 2-fenil-4,6-dicloro-1,3,5-triazina, la 2-metil-4,6-dicloro-1,3,5-triazina y los productos de condensación de 1 mol de cloruro cianúrico, o de bromuro cianúrico, con 1 mol de amoníaco, o
25. con un mol de un mercapto- o hidroxilcompuesto orgánico reaccionable, por ejemplo con 1 mol de un tiofenol, mercapto-benzotiazol, de un tioalcohol, como ácido mercaptoacético, o de un tioácido, como ácido dietilditiocarbámico, o con un
- 30.



1398

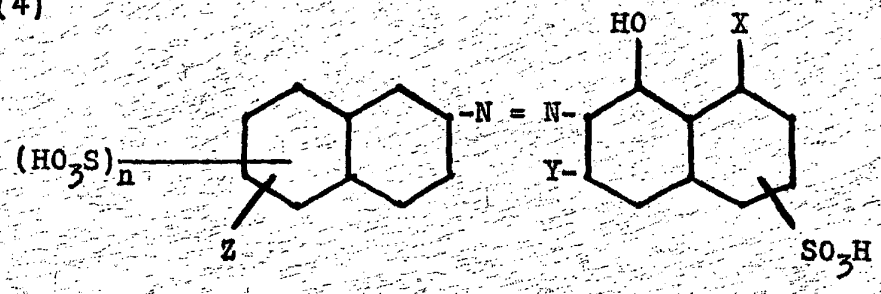
- mol de un fenol, de un ácido fenolsulfónico, o de un alcohol, como alcohol metílico, etílico, propílico; además, los productos de condensación con un mol de una amina, a lo sumo secundaria, como por ejemplo metil-, etil-, beta-oxietil-, isopropil-, gamma-oxipropil, metoxietil-, metoxipropilamina, ciclohexilamina, morfolina, dimetil-, dietil-, o N-metilfenilamina, p-toluidina, cloroetilamina, etanolamidas, ésteres aminocarbónicos, etiléster aminoacético, anilina, ácido aminoetansulfónico, ácido N-metil-aminoetansulfónico, ácido o-, m-, o p-aminobenzoico, ácidos aminobencensulfónicos, como ácido o-, m-, o p-aminobencensulfónico y ácido 1-aminobenzen-2,5-disulfónico, así como ácido aminonaftalinmono-, -di-, o -trisulfónico, como por ejemplo, el ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico; además el ácido 4- o 5-aminosalicílico. Aptos para reaccionar son también los radicales de triazina que ya no contienen átomos de halógeno libres enlazados, en tanto que en su lugar estén presentes otros substituyentes en enlace flojo, como por ejemplo grupos fenoxi o agrupaciones de fórmula -S-C enlazadas por el átomo de azufre.
20. Los colorantes de partida que contienen metal, a acilar, pueden ser preparados con arreglo a métodos de por sí conocidos, saponificando los complejos metálicos que contienen grupos acilamino, correspondientes, obtenidos mediante cuprificación oxidante, cuyo grupo acilo se deriva de un ácido carboxílico de bajo peso molecular, y transformándoles eventualmente mediante descuprificación y metalización renovada, en otro compuesto de metal pesado.
- 25.

Así puede tratarse colorantes monooximonoazoicos de fórmula



254398

(4)



en la que significan

- n un número entero por el valor de a lo sumo 3,
- X un grupo acilamino,
- Y un átomo de hidrógeno, o un grupo de ácido sulfónico, y
- Z un átomo de hidrógeno, un grupo nitro, un átomo de halógeno, o un grupo acilamino,

5. en presencia de agentes oxidantes, como por ejemplo peróxido de hidrógeno, con medios que ceden cobre, por ejemplo acetato de cobre o sulfato de cobre, y liberar en los complejos obtenidos un grupo amino, ya sea por saponificación, y/o reducción.

10. Para la preparación de tales monoazocolorantes metálicos se puede copular, por ejemplo, ácido 1-amino-8-oxinaftalín-4- o -6-sulfónico, ácido 1-amino-8-oxinaftalín-3,6- o -4,6-disulfónico, además ácido 1-acilamino-8-oxinaftalín-3,6- o -4,6-disulfónico, por ejemplo el ácido 1-benzoilamino-, 1-(2'- o -4'-clorobenzoilamino)-, 1-acrilamino-, 1-acetilamino-, 1-propionilamino-, 1-beta-cloropropionil- o 1-n-butirilamino-8-oxinaftalín-3,6- o -4,6-disulfónico, con ácidos 2-aminonaftalínsulfónicos diazotados que en posición 1 no presentan ningún substituyente.

20. Como ácidos 2-aminonaftalínsulfónicos sin substituyente



204398

en posición 1, utilizables, se menciona a título de ejemplo:

Acido 2-aminonaftalin-4,8-, -4,6-, o -5,7-disulfónico,

ácido 2-aminonaftalin-6,8-disulfónico,

ácido 2-aminonaftalin-4,6,8-trisulfónico,

5. ácido 2-aminonaftalin-5- o -6-monosulfónico,

ácido 6-nitro-2-aminonaftalin-4,8-disulfónico,

ácido 6-cloro-2-aminonaftalin-4,8-disulfónico,

ácido 6-nitro-2-aminonaftalin-8-sulfónico,

ácido 6-acetilamino-2-aminonaftalin-4,8-disulfónico.

10. Si se parte en la preparación de los compuestos de complejo metálico de partida de colorantes de fórmula (4) que presentan un grupo amino acilable, entonces antes de la acilación según el invento, o durante la metalización, debe ser liberado un grupo amino, por ejemplo mediante saponificación del sustituyente X, o bien Z, o por reducción, si Z representa un grupo nitro.

15. Pero los colorantes según la invención pueden ser obtenidos igualmente mediante metalización directa, en el caso de que se utilice colorantes de partida de fórmula (4) en la que representa por lo menos uno de los símbolos X e Y un grupo acilamino reaccionable de la naturaleza descrita. Tales colorantes pueden ser obtenidos a base de los ácidos 2-aminonaftalinsulfónicos mencionados sin substituyentes en posición 1 mediante diazotación y copulación con ácidos 1-oxinaftalinsulfónicos que contienen en posición 8 un grupo acilamino reaccionable, cuyo radical acilo representa por ejemplo un radical de halógeno-1,3,5-triazina, un radical halogenopropionilo, o un radical acrilóilo.

20. Los compuestos metálicos a acilar según la invención pueden ser obtenidos igualmente mediante metalización (por

25. 30.



264378

ejemplo cuprificación, cromación, o cobaltización) de colorantes o,o'-dioximonoazoicos que pueden ser preparados a base de los ácidos 1-amino-8-oxinaftalin-sulfónicos antes mencionados, por copulación con ácidos 1-oxi-2-aminonaftalin-sulfónicos, diazotados, particularmente con el ácido 1-oxi-2-aminonaftalin-4,8-disulfónico diazotado, o con el ácido 1-oxi-2-amino-4- o -5-sulfónico.

La acilación según el invento de los compuestos metálicos complejos de monoazocolorantes de fórmula (1) en la que por lo menos uno de los símbolos X y Z representa un grupo amino acilable, mediante uno de los halogenuros o anhídridos de ácido indicados, particularmente con compuestos de dihalogenotriazina, es llevada a cabo convenientemente en presencia de fijadores de ácidos, como acetato sódico, hidróxido sódico, o carbonato sódico, y bajo tales condiciones que en el producto terminado aun quede conservado por lo menos un átomo de halógeno sustituible, o un enlace alfa-beta-insaturado, es decir, por ejemplo en presencia de disolventes orgánicos, o a temperaturas relativamente bajas en medio acuoso.

Los productos de condensación así obtenidos de monoazocolorantes que contienen metal que presentan un radical de monohalogenotriazina, pueden ser preparados según la invención también, transponiendo en los productos de condensación primarios obtenidos según el invento por condensación de colorantes que contienen metal de la naturaleza indicada con halogenuros de cianuro, que contienen dos átomos de halógeno sustituibles, un átomo de halógeno ulterior con amoníaco, con un hidroxilcompuesto orgánico, o con una amina orgánica.



264398

Como ya se ha mencionado puede efectuarse la acilación según el invento, asimismo, antes de la metalización de los colorantes, en caso de que tales lleguen a aplicación, los cuales son tan fácilmente metalizables que el átomo de halógeno de los productos de condensación de colorantes exentos de metal no es atacado durante la metalización.

5.

Los colorantes obtenidos según el procedimiento indicado y sus modificaciones son nuevos. Constituyen colorantes valiosos que son apropiados para la tintura y estampación

10.

de los materiales más diversos de estructura fibrosa, como celulosa, celulosa regenerada, como viscosa, lino o, ante todo, algodón. Se prestan para la tintura según el llamado método de tintura directa y, particularmente, según el procedimiento de estampación, o el procedimiento tintóreo Pad,

15.

según el cual los colorantes son aplicados al género a teñir, siendo fijados en presencia de álcali, eventualmente por acción de calor, por ejemplo mediante vaporizado.

20.

Las tinturas obtenibles con los nuevos colorantes sobre las fibras que contienen celulosa, por regla general, se distinguen por una buena solidez a la luz y, ante todo, por eminente solidez al lavado.

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. Entre partes en volumen y partes en peso, existe la misma relación que en el centímetro cúbico y el gramo.

E J E M P L O 1.

30.

El diazocompuesto preparado de modo usual a base de 30,3 partes de ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico, es co-



264398

- pulado en presencia de acetato sódico con 36,1 partes de ácido 1-acetilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico. El monoazocolorante formado es precipitado mediante sal, filtrado y disuelto a 40° en 1200 partes de agua. A la solución obtenida se adiciona 1 parte de ácido acético, 30 partes de acetato sódico cristalizado y 100 partes en volumen de una solución molar acuosa de sulfato de cobre y se incorpora a gotas dentro de 1 hasta 2 horas 180 hasta 230 partes en volumen de una solución al 6% de peróxido de hidrógeno. Se efectúa un viraje de color de la solución reaccional de rojo a azul. El complejo de cobre que se ha originado es aislado y calentado para la disociación del grupo acetilo con solución de hidróxido sódico al 3% durante 1 hora a 90°. Después del enfriamiento es neutralizado con ácido clorhídrico, el colorante es aislado y secado.
- 5.
- 10.
- 15.

Una solución de 74 partes del aminoazocolorante (sal sódica), que contiene cobre, así obtenido, en 1000 partes de agua es adicionada a una fina suspensión de 19 partes de cloruro de cianuro en 400 partes de agua helada y 50 partes de acetona. La condensación es llevada a cabo a 0 - 5° a cuyo efecto el ácido mineral que va quedando libre es neutralizado mediante adición a gotas de una solución de hidróxido sódico 2-n (pH 5 - 7). Una vez terminada la reacción se adiciona 50 partes en volumen de amoníaco acuoso al 10% y se agita la mezcla durante dos horas a 40°. Entonces el colorante es precipitado mediante sal, filtrado y secado. Se disuelve en agua, dando color azul y tinte las fibras celulósicas en tonos azules que tiran a rojo.

20.

25.

Del mismo modo se obtiene con empleo de los componentes diazoicos y de copulación indicadas en las columnas I y II

30.



264358

de la tabla siguiente, y de los medios de amidación citados en la columna III, compuestos de complejo de cobre que tienen el algodón en los matices indicados en la columna IV

I	II	III	IV
Acido 6-cloro-2-amino-naftalin-4,8-disulfónico	Acido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico	Amoníaco	Azul que tira a rojo
ácido 6-nitro-2-amino-naftalin-4,8-disulfónico	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-4-sulfónico	ácido 3-aminobencensulfónico	azul que tira a verde
ácido 2-aminonaftalin-6,8-disulfónico	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico	amoníaco	azul que tira a verde
ácido 6-nitro-2-amino-naftalin-4,8-disulfónico	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-4,6-disulfónico	ácido 4-aminobencensulfónico	azul
ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico	beta-oxietilamina	azul rojizo
ácido 2-aminonaftalin-4,6-disulfónico	id.	amoníaco	azul

E J E M P L O 2.

5. 34,8 partes de ácido 6-nitro-2-aminonaftalin-4,8-disulfónico son disueltas en 100 partes de agua y neutralizadas con carbonato sódico. La solución es mezclada con 7 partes de nitrito sódico e incorporada en una mezcla de 30 partes de ácido clorhídrico al 30% y 200 partes de agua helada.

10. El compuesto diazoico obtenido es dejado afluir en una solución que contiene carbonato sódico de 52,4 partes del producto de condensación secundario a base de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico, anilina y cloruro cianúrico. Después de terminada la copulación el colorante es precipitado



264398

mediante sal, filtrado y disuelto en 2000 partes de agua. A 40 - 50° se deja afluir a gotas dentro de dos horas alrededor de 400 partes en volumen de solución de peróxido de hidrógeno al 6%. Al efecto se produce un intenso viraje de color del rojo violeta al azul. La transposición está terminada, cuando mediante adición posterior de peróxido de hidrógeno ya no tiene lugar ningún viraje de color. El colorante formado, un complejo de cobre que contiene en la triazina un átomo de cloro lábil es precipitado mediante cloruro sódico, filtrado y secado. Tíñe la fibra celulósica en tonos azules que tiran a verde y algo opacos. La tintura es sólida a la luz y eminentemente sólida a lavado.

Si se utiliza en lugar de ácido 6-nitro-2-aminonaftalín-4,8-disulfónico los diazocomponentes indicados en la columna I de la tabla siguiente, y en vez del producto de condensación secundario mencionado los componentes de copulación indicados en la columna II, entonces se obtiene complejos de cobre que tíñen el algodón en los matices de colores indicados en la columna III.

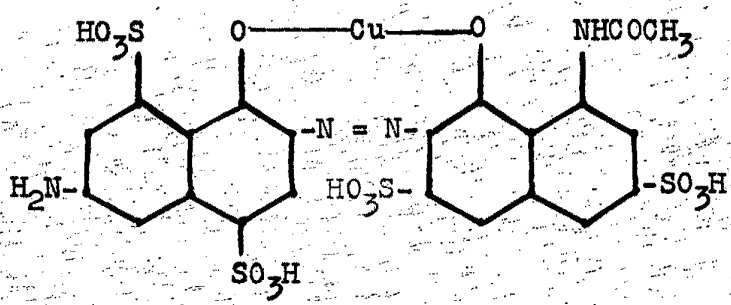
I	II	III
Acido 2-aminonaftalín-6-sulfónico	Acido 1-(4'-fenilamino-6'-cloro-1',3',5'-triazinilamino)-8-oxinaftalín-3,6,3"-trisulfónico	azul que tira a rojo
ácido 2-aminonaftalín-8-sulfónico	ácido 1-(4'-fenilamino-6'-cloro-1',3',5'-triazinilamino)-8-oxinaftalín-3,6,3"-trisulfónico	id.
ácido 2-aminonaftalín-4,6,8-trisulfónico	ácido 1-(4'-fenilamino-6'-cloro-1',3',5'-triazinilamino)-8-oxinaftalín-3,6-disulfónico	azul

E J E M P L O 3.

- El diazocompuesto preparado según el ejemplo 2 a base de 34,8 partes de ácido 6-nitro-2-aminonaftalin-4,8-disulfónico, es copulado en presencia de acetato sódico con
5. 36,1 partes de ácido 1-acetilamino-8-oxinadtalin-3,6-disulfónico. El colorante así obtenido es cuprificado de modo oxidativo según las indicaciones en el ejemplo 1. El complejo de cobre formado es aislado y amasado en 600 partes de agua, ligeramente alcalinizado al carbonato sódico, calentado a 55° y mezclado con una solución a base de 50 partes de sulfuro sódico cristalizado en 100 partes de agua. Se agita a 55 - 60° durante tanto tiempo hasta que hayan quedado terminadas la reducción y descuprificación que tienen lugar simultáneamente. Entonces se filtra por aspiración,
10. se acidula el filtrado y se precipita el producto reaccional mediante cloruro sódico, filtrando y secándolo.
15. 70,6 partes de monoazocolorante así obtenido son disueltas en 800 partes de agua y mezcladas después de la adición de 1 parte de ácido acético y 30 partes de acetato sódico cristalizado con 100 partes en volumen de una solución de sulfato de cobre acuosa molar y calentadas a 40 - 45°. Al cabo de un breve tiempo ha quedado terminada la cuprificación. El complejo de cobre entonces es precipitado con cloruro sódico, filtrado y secado. Se obtiene el producto
20. intermedio de colorante de fórmula
- 25.



264398



5. 76,75 partes de colorante cuprificado así obtenido son disueltas como sal sódica neutra en 700 partes de agua, y mezcladas a una temperatura de 0 - 5° con una solución de 18,5 partes de cloruro de cianuro en 60 partes de acetona.

10. El ácido mineral que queda libre durante la condensación es neutralizado (pH 6 a 7,5) mediante adición a gotas de una solución de carbonato sódico 2-n. Después de terminada la reacción son adicionadas 25 partes en volumen de amoníaco acuoso al 20%, después de lo cual la mezcla es agitada durante 2 horas a 40°. El colorante así obtenido entonces es precipitado mediante sal, filtrado y secado. Se obtiene un polvo azul oscuro que se disuelve en agua, dando color azul que tira a rojo y que tinte las fibras celulósicas en tonos azules que tiran a rojo de eminente solidez a humedad y luz.

15. Si se mezcla después de la transposición con cloruro cianúrico la solución obtenida con cloruro sódico, aislando el colorante precipitado y secándolo a temperatura ambiente entonces se obtiene el correspondiente colorante de diclorotriazina. Tinte el algodón en tonos azules que tiran a rojo.

20. Si se utiliza como componentes de copulación en lugar del ácido 1-acetilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico el ácido 1-propionilamino-, 1-butilamino-, 1-beta-cloropropionilamino-, 1-acrilamino-, 1-benzoilamino-, 1-(4'-cloroben-



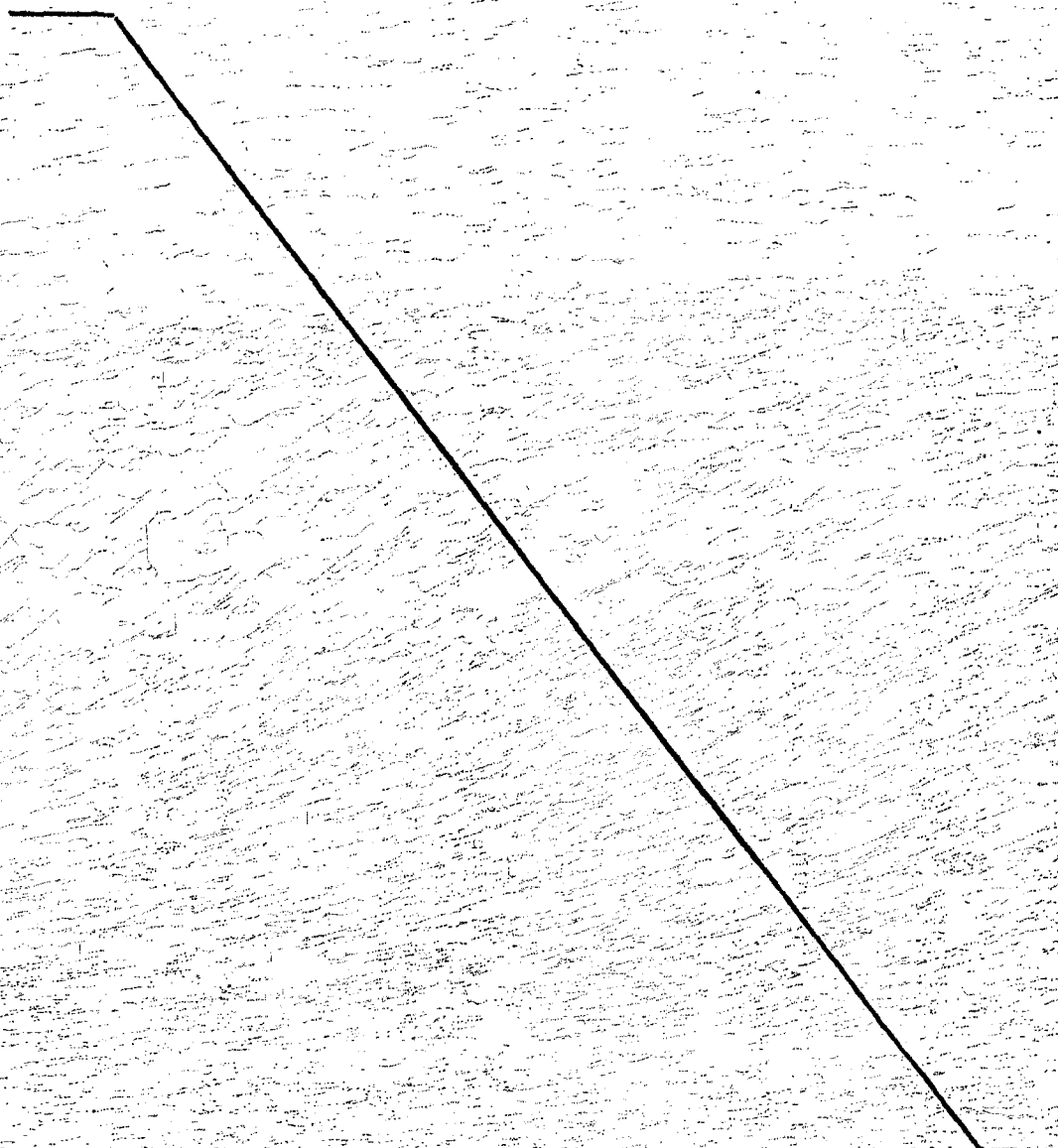
27

264398

zoilamino)- o el 1-(2'-clorobenzoilamino)-8-oxinaftalin-3,6-  
-disulfónico, entonces se obtiene colorantes que tiñen el al-  
godón en tonos azules que tiran a rojo hasta azules, muy  
sólidos al lavado.

5. Si se substituye en el ejemplo el ácido 1-acetilamino-  
-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico por el ácido 1-propionilami-  
no-, 1-acetilamino-, o 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-4,6-di-  
sulfónico, o por el ácido 1-acetilamino-8-oxinaftalin-4-  
-sulfónico, entonces se obtiene colorantes que tiñen el al-

10. godón en tonos algo más rojos.



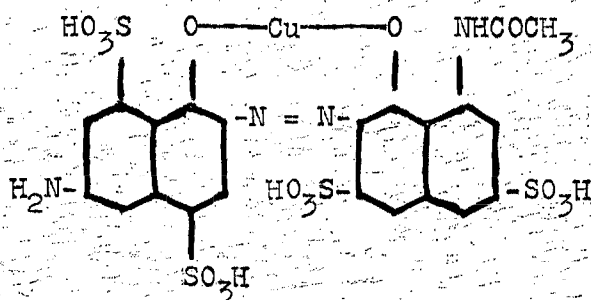


27

4398

EJEMPLO 4.

76,75 partes del producto intermedio de colorante obtenido según el ejemplo 3, de fórmula



5.

son calentadas en 500 partes de solución de hidróxido sódico al 40% durante 2 horas a 90°. Después del enfriamiento a temperatura ambiente la solución de colorante es debilmente acidulada (pH 5,0 a 5,5) con solución de ácido acético 2-n. Con la finalidad de la cuprificación posterior del producto intermedio de colorante eventualmente algo descuprificado

10.

durante la saponificación, son adicionadas aún 30 partes de una solución de sulfato de cobre molar acuosa. Se agita todavía durante una hora a 40°, se satura la solución de colorante con cloruro sódico y potásico, se agita hasta que el colorante esté segregado, se separa por filtración y se lo seca.

15.

36,3 partes del colorante así obtenido que contiene 2 grupos amino acilables son disueltas en 800 partes de agua y mezcladas a una temperatura de 0 a 5° con una solución de 18,5 partes de cloruro cianúrico en 60 partes en volumen de acetona. El ácido mineral, liberado durante la condensación,

20.



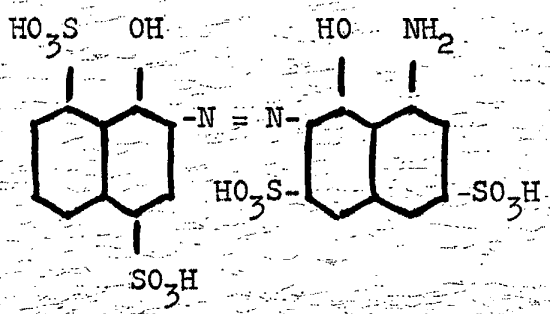
27

264

5. es neutralizado (pH 6,0 - 7,5) continuamente mediante adición de solución de hidróxido sódico 2-n. Después de terminada la reacción se adiciona 50 partes en volumen de amoníaco acuoso al 10% y se agita la mezcla durante 3 horas a una temperatura de unos 35°. El colorante es precipitado entonces, filtrado y secado. El polvo negro azulado así obtenido se disuelve en agua, dando color azul, y tiñe las fibras celulósicas en tonos azules de excelente solidez a la humedad.

10. EJEMPLO 5.

73,7 partes de la sal tetrasódica del aminoazocolorante de fórmula



15. que puede ser obtenido mediante copulación de ácido 2-amino-1-oxinaftalin-4,8-disulfónico diazotado con ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico en presencia de hidróxido cálcico, son disueltas en 1000 partes de agua y mezcladas con 25 partes de acetato sódico cristalizado. Entonces se deja afluir a ello una solución de 26 partes de sulfato de cobre cristalizado y se agita la mezcla durante 30 minutos a 30°.

20.



264308 2716

5. La solución formada del complejo de cobre entonces es dejada afluir en una suspensión a base de 19 partes de cloruro cianúrico en 300 partes de agua helada y 50 partes de acetona, neutralizando la mezcla reaccional con una solución de hidróxido sódico diluída (pH 5,5 - 6). Tan luego que ya no se puede comprobar ningún grupo amino libre, el colorante de diclorotriazina formado es segregado mediante adición de cloruro sódico y filtrado. La torta de filtración es bien mezclada con una solución concentrada de 5 partes de fosfato monosódico y 5 partes de fosfato disódico y secada al vacío a 40 - 50°. El colorante se disuelve en agua con color azul y tiñe el algodón en tonos azules que tiran a rojo.

10.

15. Si se mezcla la solución bruta del colorante de diclorotriazina obtenida según las indicaciones anteriores con 40 partes de amoníaco acuoso al 10%, agitando la mezcla reaccional durante 3 horas a 40°, entonces se forma el colorante de aminoclorotriazina. Este es segregado por adición de cloruro sódico, filtrado y secado. Tiñe las fibras celulósicas en tonos azules que tiran a rojo.

20.

E J E M P L O 6.

25. A la solución obtenida con arreglo a las indicaciones del ejemplo 5, 1-r párrafo, del compuesto de complejo de cobre, se adiciona una solución acuosa a base de 34,5 partes de sal sódica del ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-3'-sulfónico y se agita la mezcla durante dos a tres horas a 30 - 40°, a cuyo efecto por adición de carbonato sódico es mantenido un valor de pH de aproximadamente 6. Después de terminada la condensación es precipitado por sal el colorante de monoclorotriazina formado, filtra-

30.



264308

do y secado. Tíñe el algodón en tonos azules que tiran a rojo.

EJEMPLO 7.

5.

Se calienta una mezcla de 73,7 partes de sal tetrasódica del aminoazocolorante exento de metal de fórmula indicada en el ejemplo 5, 120 partes de una solución de cromosalicilato sódico con un contenido en cromo de un 2,6% y 800 partes de agua, durante 6 a 10 horas de ebullición.

10.

Después del enfriamiento la solución obtenida del complejo 1:2 de cromo es neutralizada con ácido clorhídrico diluído y mezclada con una solución de 19 partes de cloruro cianúrico en 60 partes de acetona. La mezcla es agitada a 5° durante 2 horas y neutralizada mediante adición a gotas de más o menos 100 partes en volumen de solución de hidróxido sódico 1-n.

15.

Después de la adición de 5 partes de fosfato monosódico y 5 partes de fosfato disódico la solución es evaporada a sequedad al vacío a 40°. El nuevo colorante obtenido está presente como polvo oscuro y tíñe la fibra celulósica en tonos de un azul verdoso algo opaco.

20.

Si se mezcla la solución del compuesto de cromo 1:2 obtenida según las indicaciones anteriores con 9,3 partes de anilina y si se agita la mezcla con paulatina adición de aproximadamente 8 partes de bicarbonato sódico durante cuatro horas a 30°, entonces se obtiene una solución del colorante de monoclorotriazina que es evaporada a sequedad al vacío. El colorante tíñe fibras celulósicas en tonos de un azul verdoso algo opaco.

25.



264398

EJEMPLO 8.

5. A una solución de 73,7 partes de sal tetrasódica del aminoazocolorante exento de metal de fórmula indicada en el ejemplo 5, en 800 partes de agua, se adiciona 100 partes en volumen de solución de hidróxido sódico 2-n y 100 partes de una solución de sulfato de cobalto con un contenido en cobalto del 3,25% y se calienta durante 1 hora a 80°.

10. La solución neutralizada obtenida del compuesto de complejo de cobalto 1:2 es condensada según las indicaciones del ejemplo 7, párrafo 2, con cloruro cianúrico. La solución obtenida del derivado de diclorotriazina entonces es mezclada con 50 partes de amoníaco acuoso al 10% y agitada durante 2 horas a 40°. El colorante formado, un derivado de la aminoclorotriazina es obtenido como polvo mediante evaporación al vacío de su solución y tñe el algodón en tonos de un azul violeta opacos.

15. De manera similar se puede transformar los azocolo-  
20. rantes obtenidos a base de los componentes diazoicos o bien de copulación relacionados en las columnas I y II de la tabla siguiente, en los compuestos complejos de los metales indicados en la columna III y transponer éstos con cloruro cianúrico y el medio de amidación indicado en la columna IV, o bien con el producto de condensación de estos dos (compárese ejemplo 6). Al efecto se obtiene colorantes que tñen  
25. el algodón en los matices indicados en la columna V.

27



264398

I	II	III	IV	V
ácido 2-amino-1-oxinaftalin-4,8-disulfónico	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico	Cu	ácido 4-aminobencensulfónico	azul que tira a rojo
"	"	Cu	Anilina	"
"	"	Cu	ácido antra-nílico	"
"	"	Cu	beta-oxietilamina	"
"	"	Cu	gamma-oxipropilamina	"
"	"	Cu	etilamina	"
"	"	Cu	gamma-metoxipropilamina	"
"	"	Cu	ácido anilín-2,5-disulfónico	"
"	"	Cu	ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico	"
"	"	Cu	isopropilamina	"
"	"	Cu	ácido 4- o bien 5-amino-salicílico	"
"	"	Cu	N-metilanilina	"



27

264398

I	II	III	IV	V
ácido 2-amino-1-oxinaftalin-4,8-disulfónico	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico	Cu	p-toluidina	azul que tira a rojo
"	"	Ni	amoníaco	violeta azulado
"	"	Ni	morfolina	"
"	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-4-sulfónico	Cu	amoníaco	azul violeta opaco
"	"	Cu	etanolamina	"
"	"	Cr	amoníaco	azul verdoso opaco
"	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico	Cu	amoníaco	azul rojizo
"	"	Cu	ácido 3-aminobenzoico	"
"	"	Cu	morfolina	"
ácido 2-amino-1-oxinaftalin-4-sulfónico	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico	Cu	amoníaco	"



27E

234398

I	II	III	IV	V
ácido 2-amino- -1-oxinaftalin -5-sulfónico	ácido 1-amino-8- -oxinaftalin- -3,6-disulfónico	Cu	amoníaco	azul ro- jizo
ácido 2-amino- -1-oxinaftalin -4-sulfónico	"	Cr	"	azul ver- doso opa- co
"	"	Co	"	azul roji- zo opaco
ácido 2-amino- -1-oxinaftalin -4,6,8-trisul- fónico	"	Cu	"	azul
ácido 2-amino- -1-oxinaftalin -4,6,8-trisul- fónico	"	Co	anilina	azul gri- sáceo
ácido 2-amino- -1-oxinafta- lin-4,8-disul- fónico	ácido 1-etilami- no-8-oxinaftalin -3,6-disulfónico	Cu	"	azul vio- leta
"	ácido 1-amino- -8-oxinaftalin- -3,6-disulfóni- co	Cu	acetil-fe- nilendia- mina	azul que tira a ro- jo



264308

EJEMPLO 9.

5. A la solución obtenida según las indicaciones del ejemplo 5, 1-r párrafo, del complejo de cobre se adiciona una solución de 18 partes de 6-metoxi-2,4-diclorotriazina en 200 partes de acetona, y se agita la mezcla a 30-35°, a cuyo efecto mediante adición paulatina de una solución de hidróxido sódico diluida queda mantenida una reacción debilmente ácida hasta neutra. El colorante de monoclorotriazina formado tiñe el algodón en tonos azules que tiran a rojo.

10.

Se obtiene colorantes con propiedades similares, si se utiliza en lugar de la 6-metoxi-2,4-diclorotriazina la cantidad correspondiente de 6-etoxi-2,4-diclorotriazina, 6-propoxi-2,4-diclorotriazina o 6-fenoxi-2,4-diclorotriazina. Si se substituye esta última por la 6-fentio-2,4-diclorotriazina, entonces se obtiene igualmente un resultado semejante.

15.

EJEMPLO 10.

20. A una solución acuosa del colorante de diclorotriazina obtenido según el ejemplo 5 se adiciona una solución de 17,4 partes de ácido p-fenolsulfónico y 8 partes de hidróxido sódico en 100 partes de agua y se agita la mezcla durante una hora a 20°. El colorante de monoclorotriazina obtenido es aislado y secado a temperatura no excesivamente alta. Tiñe el algodón en tonos azules que tiran a rojo.

25.

Si se substituye el ácido p-fenolsulfónico por una cantidad correspondiente de 2-mercaptobenzotiazol, o de ácido mercaptoacético, entonces se obtiene colorantes con propiedades similares.

30.

EJEMPLO 11.

264398

5. A una fina suspensión acuosa de 19 partes de cloruro cianúrico es adicionada a 0 - 5° una solución de 39,2 partes de sal sódica del ácido p-fenolsulfónico y 8 partes de hidróxido sódico en 200 partes de agua, y se agita hasta que quede neutralizada la mezcla reaccional, a cuyo efecto se hace subir la temperatura hasta a 20°. Entonces se mezcla con una solución acuosa de 76 partes del complejo de cobre de fórmula indicada en el ejemplo 3 y se agita la mezcla durante unas dos horas a 60 - 70° con un pH de 6 - 7. Entonces la solución es evaporada a sequedad. El nuevo colorante suministra sobre la celulosa tonos azules que tiran a rojo, sólidos al lavado.

EJEMPLO 12.

15. A una solución de 72 partes del complejo de cobre (que contiene 2 grupos amino), obtenido según las indicaciones del ejemplo 4, párrafo 1, se deja afluir paulatinamente una solución de 30 partes de cloruro de ácido beta-cloropropiónico en 50 partes de acetona, a cuyo efecto mediante simultánea adición de una solución de hidróxido sódico diluida es continuamente neutralizada el ácido mineral que va quedando libre. Entonces el colorante formado es precipitado mediante sal, filtrado y secado. Suministra sobre el algodón tonos azules que tiran a rojo.
20. Si se utiliza en lugar de cloruro de ácido beta-cloropropiónico cantidades correspondientes de cloruro de ácido alfa,beta-dibromopropiónico, cloruro o anhídrico de ácido acrílico, anhídrido cloromaleico, cloruro de ácido gamma-clorocrótonico, o cloruro de ácido alfa-cloroacrílico, entonces se obtiene colorantes con propiedades similares.
- 25.
- 30.

EJEMPLO 13.

264308

A la solución de complejo de cobre, obtenida con arreglo a las indicaciones del ejemplo 5, párrafo 1, se adiciona a gotas una solución de 15 partes de cloruro de ácido acrílico en 50 partes de acetona y simultáneamente una solución de acetato sódico acuosa de tal manera que la reacción de la mezcla quede neutra al congo. Tan pronto que ya no se pueda comprobar ningún grupo amino, el colorante formado es precipitado mediante sal y filtrado. Tíñe la fibra celulósica en tonos azules que tiran a rojo, sólidos a la luz y lavado.

Se obtiene colorantes con propiedades similares, si se substituye el cloruro de ácido acrílico por una cantidad correspondiente de cloruro de ácido alfa-cloroacrílico o de cloruro de ácido beta-bromopropiónico.

EJEMPLO 14.

A una solución acuosa enfriada mediante hielo de 73,7 partes de sal tetrasódica del aminoazocolorante de fórmula indicada en el ejemplo 5 es adicionada bajo buena agitación una solución de 19 partes de cloruro cianúrico en 60 partes de acetona y se agita la mezcla a 5° durante 1 - 2 horas, a cuyo efecto la reacción es mantenida debilmente ácida al tornasol mediante adición a gotas de una solución de hidróxido sódico diluída (pH 5 - 5,5). Entonces se adiciona 50 partes de amoníaco al 10% y se agita durante 2 horas a 30 - 35°. Para la cuprificación se añade una solución acuosoamoniacal de sulfato de cobre (preparada a base de 26 partes de sulfato de cobre y 50 partes de amoníaco concentrado) y se trata durante unos 30 minutos a 30°. El colorante es aislado mediante precipitación por sal y filtración.



264398

Presenta prácticamente las mismas propiedades que el colorante obtenido según las indicaciones del ejemplo 5, último párrafo.

5. En lugar de efectuar la amidación y la cuprificación del modo indicado en dos fases, pueden ser llevadas a cabo, asimismo, en una sola, adicionando al compuesto de diclorotriazina obtenido una solución de sulfato de cobre intensamente amoniacal y agitando posteriormente la mezcla durante 2 - 3 horas a la temperatura indicada.

10. Prescripción tintórea A:

2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 son disueltas en 100 partes de agua. Con la solución obtenida es impregnada un tejido de algodón de modo que aumenta por un 75% de su peso, siendo entonces secado.

15. Seguidamente 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 y se seca.

20.

Se obtiene una tintura azul que tira a rojo, sólida al lavado y a la luz.

Prescripción tintórea B:

25. 3 partes del colorante obtenido según el ejemplo 2, párrafo 1, y 2 partes de carbonato sódico son disueltas en 25 partes de urea y 75 partes de agua. Con esta solución es impregnado un tejido de algodón, exprimido a 75% de aumento de peso, y secado a 80°. Entonces se somete el género a un calor seco de 140° durante 6 minutos, se enjuaga y

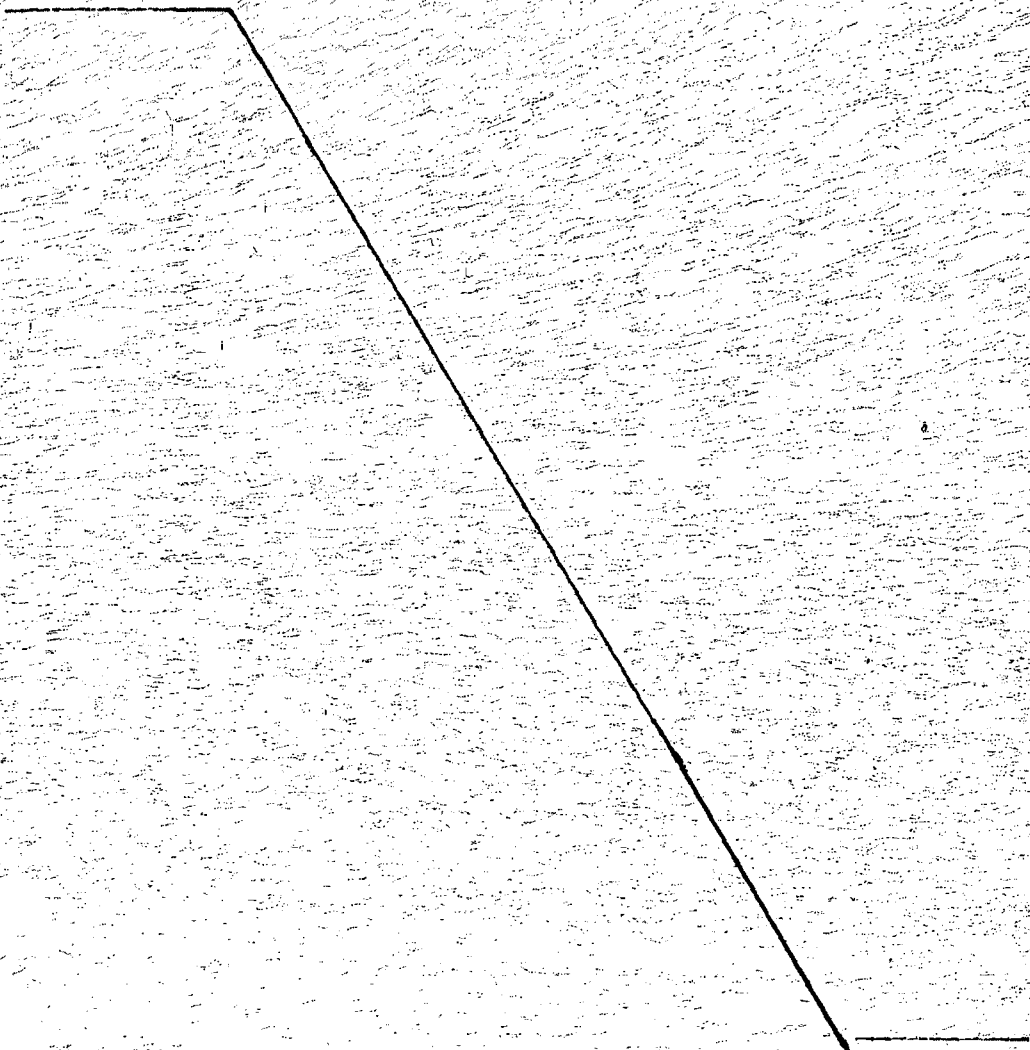
30.



264398

se enjabona a temperatura de ebullición. Resulta una tinctura azul que tira a verde.

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





294308

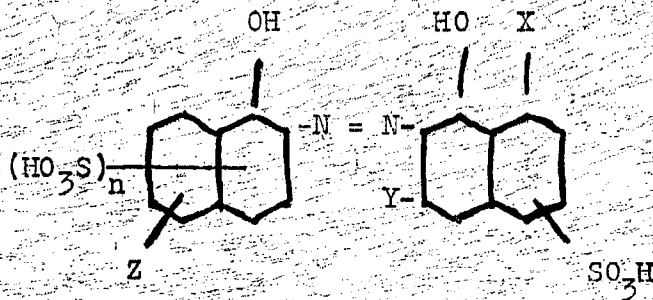
NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 919/60 del 28 de Enero de 1960; nº 4459/60 del 21 de Abril de 1960 y nº 13640/60 del 6 de Diciembre de 1960, existiendo en todas ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la preparación de monoazocolorantes que contienen metal, caracterizado porque se prepara mediante metalización o condensación compuestos de metal pesado, complejos de monoazocolorantes que corresponden como ácidos libres a la fórmula

10.



en la que significan:

- n un número entero por valor de a lo sumo 3,
- X un grupo acilamino,
- Y un átomo de hidrógeno, o un grupo de ácido sulfónico,
- Y
- Z un átomo de hidrógeno, un grupo nitro, un átomo de halógeno, o un grupo acilamino, y a cuyo efecto por lo menos uno de los símbolos

15.

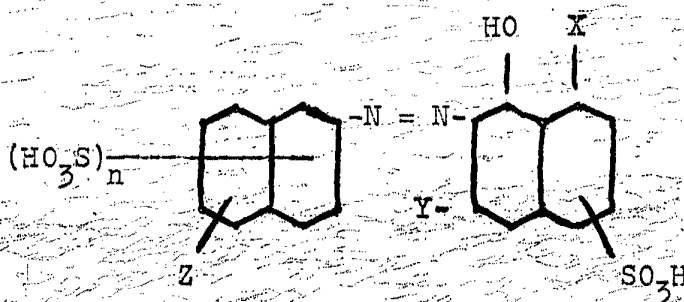


204398

X y Z representa un radical acilamino o triazinilamino alifático reaccionable.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata con medios que ceden cobre en presencia

5. de oxidantes, monoazocolorantes de fórmula



en la que significan

n un número entero por valor de a lo sumo 3,

X un grupo acilamino,

Y un átomo de hidrógeno, o un grupo de ácido sulfónico,  
y

10.

Z un átomo de hidrógeno, un grupo nitro, un átomo de cloro, o un grupo acilamino, y a cuyo efecto por lo menos uno de los símbolos

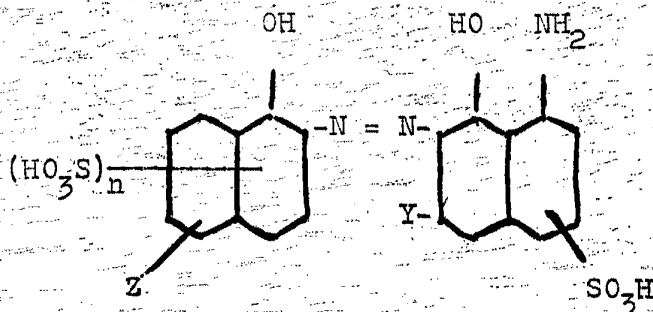
X y Z representa un radical acilamino o triazinilamino alifático reaccionable.

15.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque compuestos de cromo, cobalto o cobre complejos de monoazocolorantes de fórmula



264398



en la que significan

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

Y un átomo de hidrógeno, o un grupo de ácido sulfónico

5.

Z un grupo NH<sub>2</sub>, un grupo de ácido sulfónico o un átomo de hidrógeno

son acilados en el grupo amino acilable mediante anhídridos o halogenuros de un ácido alifático, cuyo radical acilo

10.

puede reaccionar con materiales fibrosos bajo formación de una combinación química, o mediante di- o trihalogenotriazinas, de tal manera que se origina un radical acilo reaccionable, y en caso de que se utiliza una trihalogenotriazina como medio de acilación, son transpuestos eventualmen-

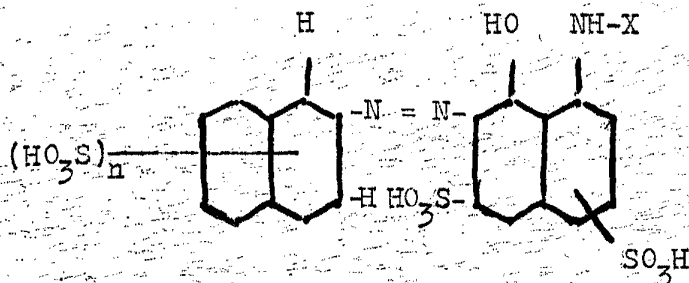
15.

te con un mercapto- o hidroxilcompuesto, con amoníaco o con una amina orgánica, a lo sumo secundaria.

4. Procedimiento según la reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se somete monoazocolorantes de fórmula

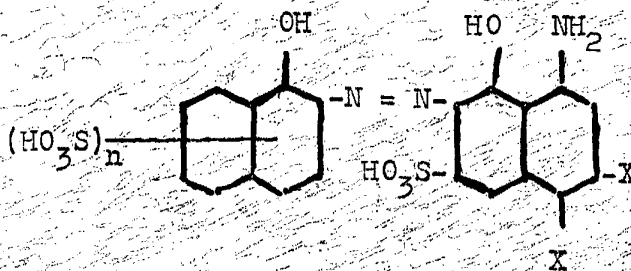


264398



en la que X significa un radical de 1,3,5-triazina por lo menos monohalogenado y n un número entero positivo por el valor de a lo sumo 3, a una cuprificación oxidativa.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque se utiliza como substancias de partida compuestos de metal pesado de monoazocolorantes de fórmula



10. en la que una X significa un átomo de hidrógeno y la otra X un grupo de ácido sulfónico, y n un número entero positivo por el valor de a lo sumo 3.





264398

5. o un grupo de ácido sulfónico, y Z un átomo de hidrógeno, un grupo nitro, un átomo de halógeno, o un grupo acilamino, y a cuyo efecto por lo menos uno de los símbolos X y Z representa un radical acialmino o triazinilamino alifático reaccionable, con medios que ceden cromo, pero preferentemente cobalto o cobre.

8. Procedimiento para la preparación de monoazo-colorantes que contienen metal.

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

Madrid, a 27 de Enero de 1961

CIBA SOCIETE ANONYME

p.a.

JAMES IBERO ENVALLE  
P.P.