



269798

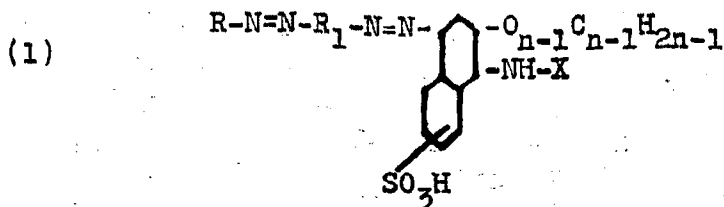
CERTIFICADO
DE
ADICIÓN

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL No. 248 103
por PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COLORANTES DISAZOICOS"
a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en
BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos colorantes azoicos aptos para teñir materiales celulósicos de estructura fibrosa, de la fórmula:





262796

en la que

R significa un radical naftalínico que presenta tres grupos de ácido sulfónico,

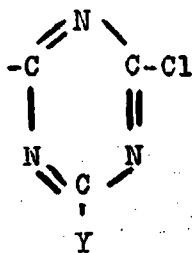
R₁ significa un radical bencénico o naftalínico,

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

X representa un radical 1:3:5-triazínico halogenado que está unido al puente -NH por un átomo de carbono cíclico.

10. En calidad de radicales X entran en consideración, por ejemplo, un radical diclorotriazínico o radicales monoclorotriazínicos como los de la fórmula

15.

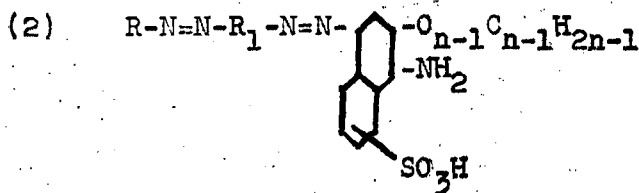


20.

en la que Y significa un grupo amino, eventualmente sustituido con ulterioridad, un grupo oxi eterificado o un grupo tio.

Los colorantes de este invento, correspondientes a la fórmula (1), pueden prepararse a base de los colorantes correspondientes de la fórmula

25.



30.

209798



en la que R, R₁ y A tienen el significado expuesto en la explicación de la fórmula (1),

por métodos usuales, por ejemplo mediante condensación con di- o tri-halogen-1,3,5-triazinas.

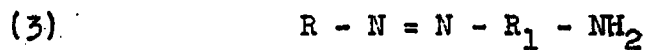
5. En calidad de tales triazinas cabe mencionar a modo de ejemplo el bromuro cianúrico y sobre todo el cloruro cianúrico o los productos primarios de condensación a base de cloruro cianúrico que contiene 2 átomos de cloro y, en lugar del tercer átomo de cloro, un grupo H₂N o un radical orgánico. Tales productos primarios de condensación a base de 1 mol de cloruro cianúrico y 1 mol de un compuesto mercapto o hidroxilo orgánico reactivo (por ejemplo, un mol de un fenol o alcohol), 1 mol de amoníaco 1 mol de una amina orgánica con carácter de colorante o sin él (por ejemplo, metilamina, isopropilamina, ciclohexilamina o fenilamina; dimetilamina, etilamina, etanolamina, N-metilfenilamina, gamma-metoxipropilamina, morfolina, ácido aminoetansulfónico, ácido amino-acético, ácido orto-, meta- o para-amino-benzóico, ácidos aminobencen-sulfónicos como los ácidos fenolsulfónicos, ácido orto-, meta- o para-aminobencen-sulfónico y ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico, ácido amino-naftalinsulfónico, por ejemplo el 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico, y además compuestos mercapto, como el 2-mercapto-benzo-tiazol, el ácido mercapto-acético) pueden prepararse por método ya de sí conocidos. También se puede con ventaja hacer reaccionar, por ejemplo 2,4,6-tribromo- o -triclouro-1,3,5-triazina de una parte con un colorante de la fórmula (2), para formar un producto de condensación dihalogentriazínico, y de otra parte con amoníaco o con un compuesto mercapto o hidroxilo orgánico o con una monoamina orgánica, a lo sumo secundaria, para formar un producto de condensación monohalogentriazínico.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

269798



5. Las condensaciones de este invento se llevan a cabo convenientemente empleando agentes fijadores de ácido, como el carbonato sódico o el hidróxido sódico, y en condiciones tales que en el producto acabado queden todavía 1 o 2 átomos de halógeno sustituíbles, o sea, por ejemplo, en disolventes orgánicos, o a temperaturas relativamente bajas, en medio organico-acuoso o acuoso.

10. Los colorantes de partida acilables de la fórmula (2) pueden prepararse por copulación de ácido 1-aminonaftalin-8-sulfónico, ácido 2-metoxi-1-aminonaftalin-6-sulfónico y sobre todo, ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico y ácido 1-aminonaftalin-7-sulfónico con compuestos diazoicos a base de un colorante de la fórmula



20. Para la preparación de los colorantes monoazoicos de la fórmula (3) pueden copularse en medio ácido ácidos 1- o 2-amino-naftalin-trisulfónicos diazoados, como el ácido 1-naftilamin-2,4,7-, -2,4,8-, -2,5,7-, -3,6,8- o -4,6,8-trisulfónico y el ácido 2-naftilamin-1,3,7-, -1,5,7-, -3,5,7-, -4,6,8- o -3,6,8-trisulfónico, con orto- o meta-toluidina, cresidina, orto- o meta-anisidina, 3-acetilamino-1-aminobenceno, 3-metansulfonil-amino-1-aminobenceno y alfa-naftilamina, y sobre todo con xilidinas o con ácidos 1-aminonaftalin-6-, -7- o -8-monosulfónicos.

25. La diazoación de los colorantes aminomonoazoicos de la fórmula (3) indicados para la preparación de los colorantes de la fórmula (2), puede efectuarse por métodos ya de sí conocidos, por ejemplo con ayuda de ácido mineral, en

30.

269798



particular ácido clorhídrico, y nitrito sódico. La copulación de los compuestos diazoicos así obtenidos con los ácidos 1-aminonaftalin-sulfónicos mencionados que pueden copularse en posición 4, se realiza igualmente por métodos ya de sí conocidos.

5.

El aislamiento de los colorantes originados se efectúa de preferencia a las temperaturas más bajas posible, por precipitación mediante sales y filtración. Los colorantes filtrados pueden eventualmente secarse después de la adición de medios de coupage y/o de agentes amortiguadores, como mez-

10.

clas a partes iguales de fosfato monosódico y fosfato disódico; de preferencia el secado se lleva a cabo a temperaturas no demasiado elevadas y bajo presión reducida. Secando por pulverización toda la mezcla de la preparación, pueden en ciertos

15.

casos prepararse directamente, o sea sin aislamiento intermedio de los colorantes, los preparados secos de este invento.

20.

Los nuevos colorantes de este invento son aptos para teñir y estampar los más diversos materiales, como lana, fibras de superpoliamida y superpoliuretano, y en particular materiales celulósicos de estructura fibrosa, como el lino, la celulosa regenerada y, sobre todo, el algodón. Se prestan muy particularmente para teñir celulosa por el método tin-

25.

tóreo llamado "pad", según el cual se impregna el género con soluciones acuosas, y eventualmente también salinas, de colorante y se fijan los colorantes después de un tratamiento alcalino en frío, caso de que se empleen colorantes dihalogen-

30.

triazínicos, o en caliente, caso de que se empleen colorantes monohalogen-triazínicos. Este procedimiento y los métodos de teñido directo, que también son aplicables con muchos de los



colorantes obtenidos por el procedimiento que aquí se presenta, proporcionan tinturas valiosas, fijadas con solidez al lavado, mientras por el procedimiento de la estampación se obtienen estampados sólidos.

5.

A fin de mejorar las propiedades de solidez frente a la mojadura, se recomienda someter las tinturas y los estampados así obtenidos a un lavado a fondo con agua fría y caliente, eventualmente con adición de un agente de acción dispersante y que active la difusión de las porciones de colorante no fijadas.

10.

Las tinturas que se obtienen con los nuevos colorantes sobre las fibras polihidroxiladas, y en particular sobre las fibras celulósicas, se distinguen por lo general por la gran estabilidad de la unión fibra-colorante, por la facilidad de eliminar por lavado las porciones de colorante que no han reaccionado, por una buena solidez frente a la luz, por un buen comportamiento en el apresto inarrugable y, sobre todo, por extraordinaria solidez frente al lavado.

15.

20.

En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están registradas en grados Celsius. Entre partes en peso y volúmenes existe la misma relación que entre el litro y el kilogramo.

25.

E J E M P L O 1.

30.

Se suspenden 18,6 partes de cloruro cianúrico en una mezcla de 300 partes de hielo y 200 partes de agua helada. A ello se añade la solución, ajustada a pH 7, de 74,9 partes del colorante aminodisazoico (preparado por copulación del compuesto diazoico a base de ácido 1-aminonaftalin-



798

2,5,7-trisulfónico con 1-amino-2,5-dimetilbenceno, ulterior diazoación del colorante aminomonoazoico originado y copulación con ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico) en 500 partes de agua. Durante la condensación se mantiene la temperatura alrededor de 10-15° y el pH entre 4 y 6. Al cabo de 2 horas se precipita el colorante por adición de cloruro sódico, se se separa por filtración y se le lava con solución de cloruro sódico. A la torta prensada del filtro se añaden en calidad de amortiguador 5 partes de una mezcla a partes iguales de fosfato monosódico y fosfato disódico y se seca en vacío, a 30°, el material prensado. El colorante que así se obtiene tiñe el algodón, en baño alcalino a 25-35°, con tonalidades de color pardo amarillento, sólidas al lavado y a la luz.

EJEMPLO 2.

Se suspenden 18,6 partes de cloruro cianúrico en una mezcla de 300 partes de hielo y 200 partes de agua helada. A ello se añade la solución de 85,1 partes de colorante aminodisazoico (preparado por copulación del compuesto diazoico a base de ácido 1-aminonaftalin-2,5,7-trisulfónico con ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico, diazoación ulterior del colorante aminomonoazoico originado y copulación con ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico) en 500 partes de agua.

El pH se mantiene entre 5 y 7, a la temperatura de 10° aproximadamente. Al cabo de 2 horas se trata con 300 partes de amoníaco, se agita durante 4 horas a 40°, se precipita el colorante por adición de sal, se filtra la mezcla de preparación y se seca la torta de filtro obtenida. El polvo que así se obtiene tiñe el algodón, en baño alcalino, con tonalidades pardorrojizas, sólidas al lavado y a la luz.

269798



de 10-15° y el pH entre 4 y 6. Al cabo de 2 horas se trata con 300 partes de amoníaco 2-n, se agita durante 4 horas a 40°, se agita en frío, se precipita el colorante con cloruro sódico, se filtra y se seca. En baño alcalino, el colorante así obtenido tiñe el algodón con tonalidades pardo-amarillentas, sólidas al lavado y a la luz.

5.

Se obtiene un colorante parecido si se reemplaza el colorante aminodisazoico antes empleado por el colorante disazoico que se compone por copulación de 1-amino-3-metil-benceno con ácido 1-amino-naftalin-2,5,7-trisulfónico diazoado, diazooación ulterior del colorante aminomonoazoico originado y copuleación con ácido 1-aminonaftalin-7-sulfónico.

10.

Por el método de los ejemplos 2 a 4 se obtienen, a base de cloruro cianúrico, de los compuestos mencionados en la columna II de la tabla que sigue y de los colorantes disazoicos señalados en la columna I, colorantes que tiñen la celulosa con los matices reseñados en cada caso en la columna III

15.

<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
	<p>amoníaco</p>	<p>pardo vio- leta</p>

269798



	I	II	III
5.		anilina	pardo violeta
10.	"	p-metoxipro- pilamina	"
15.	"	amoníaco	pardo ro- jizo
	"	N-metilanilina	"
	"	etanolamina	"
20.	"	dietanolamina	"
	"	ácido 2-amino- benzoico	"
25.	"	fenol	"

269798



	I	II	III
5.		<p>ácido N-metil-anilín-sulfónico</p>	<p>pardo rojizo</p>
10.			
15.		<p>ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,3'-disulfónico</p>	<p>pardo oliváceo</p>
20.	<p>"</p>		<p>escarlata opaco</p>
25.		<p>amoníaco</p>	<p>pardo anaranjado</p>
30.	<p>"</p> <p>"</p>	<p>piperidina</p> <p>morfolina</p>	<p>"</p> <p>"</p>



258.08

EJEMPLO 5.

5. Se disuelven en 100 partes de agua 2 partes del colorante preparado según el ejemplo 2. Con esta solución se impregna en el fular, a temperatura de 60 a 80°, un tejido de algodón y luego se exprime el líquido excedente de modo que el tejido retenga el 75% de su peso en solución de colorante.

10. El género así impregnado se seca, se impregna luego a temperatura ambiente en una solución que contiene por litro 10 partes de hidróxido sódico y 300 partes de cloruro sódico, se exprime hasta el 75% de retención de líquido y se vaporiza durante 60 segundos a temperatura de 100 a 101°. A continuación se aclara, se trata en solución al 0,5% de bicarbonato sódico, se vuelve a aclarar, se enjabona a temperatura de ebullición y durante un cuarto de hora en una solución al 0,3% de un detergente exento de iones y se seca.

15. Se obtiene una tintura pardorrojiza, sólida al lavado y a la acción de la luz.

EJEMPLO 6.

20. 2 partes del colorante preparado según el ejemplo 2 se disuelven, mediante breve ebullición, en 100 partes de agua. La solución generatriz obtenida se agrega a 2900 partes de agua a 20°. Después de añadir 30 partes de fosfato trisódico y 60 partes de cloruro sódico, se introducen 100 partes de algodón, se aumenta la temperatura en 45 minutos hasta 80°, se añaden otra vez 60 partes de cloruro sódico y se tiñe durante 30 minutos todavía a temperatura de 90 a 95°.

25. Luego se aclara la tintura y se la trata ulteriormente durante 15 minutos en una solución de 2 g/l de sosa y 3 g/l de jabón a temperatura de ebullición, se vuelve a aclarar

30. y se seca. Resulta una tintura pardorrojiza intensa.



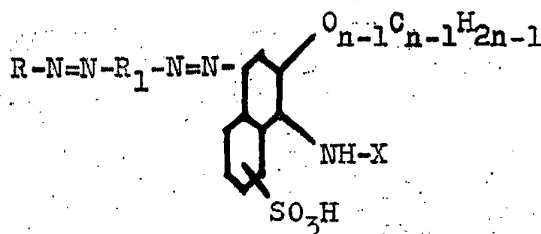
NOTA 260798

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Nº 9199/60 del 12 de agosto de 1.960, Nº 11883/60 del 24 de octubre de 1.960 y Nº 8406/61 del 18 de julio de 1961, existiendo en todas ellas unidad de invención.

5.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal Nº 248.103, por "procedimiento para la preparación de colorantes disazoicos", caracterizadas por el hecho de que se preparan colorantes azoicos de la fórmula

10.



15.

en la que

R significa un radical naftalínico que presenta tres grupos de ácido sulfónico,

R₁ significa un radical bencénico o naftalínico,

20.

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

y

X un radical 1,3,5-triazínico halogenado,

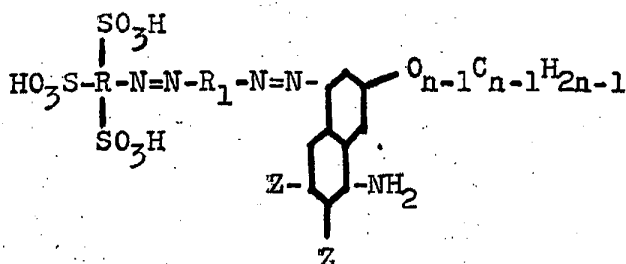
por condensación de los colorantes aminodisazoicos correspondientes con di- o tri-halogen-1,3,5-triazinas.



269798

2. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de que se condensa la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina con un colorante aminodisazoico de la fórmula

5.



10.

en la que

R y R₁ significan cada uno un radical naftalínico,

una Z significa hidrógeno y

la otra Z significa un grupo de ácido sulfónico,

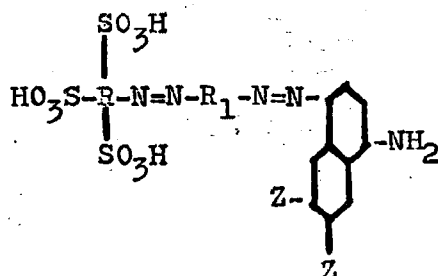
15.

en la proporción molecular 1:1 aproximadamente, y eventualmente se hace reaccionar ulteriormente con alcoholes, fenoles, mercaptanos, amoníaco o aminas orgánicas para transponer a productos de condensación monoclorotriazínicos.

20.

3. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 2, caracterizadas por el hecho de que se emplea un colorante aminodisazoico de la fórmula

25.



en la que

R significa un radical naftalínico,

30.

R₁ un radical bencénico exento de grupos de ácido sulfónico, de preferencia un radical xilidínico



269798

que lleva ambos grupos azo en posición para uno respecto a otro,

una Z significa hidrógeno y la otra Z significa un grupo de ácido sulfónico.

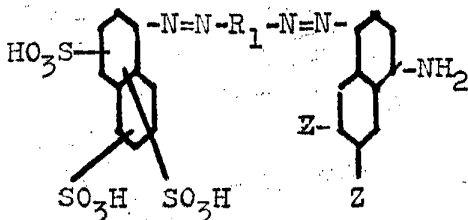
5.

4. Mejoras, de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizadas por el hecho de que en los colorantes di-cloro-triazinilamino-disazoicos obtenidos se reemplaza un átomo de cloro por condensación con amoníaco o con una monoamina orgánica, secundaria a lo sumo y que de preferencia presente menos de 13 átomos de carbono.

10.

5. Mejoras en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por el hecho de que se emplean colorantes de la fórmula

15.



20.

en la que

R₁ significa un radical bencénico o naftalínico, una Z significa hidrógeno y la otra Z significa un grupo de ácido sulfónico.

25.

6. Mejoras en el objeto de la patente principal Nº 248.103, por "procedimiento para la preparación de colorantes disazoicos.

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

Madrid, a 11 de agosto de 1961.

p. a.
BERNABÉ MIRALLES
C.F.