



MAR. 1963

CASE 5050/E

286 398

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

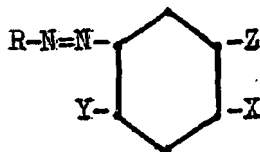
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES MONOAZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, de Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a colorantes monoa-zoicos nuevos y valiosos de la fórmula

5. (1)



en la que

10. R significa el radical de un ácido naftalintrisulfónico,



286398

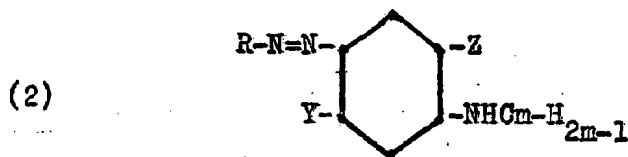
5. Y y Z significan cada una un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de peso molecular inferior (por ejemplo un grupo metilo o etilo) o un grupo alcoxi de peso molecular inferior (por ejemplo un grupo metoxi o etoxi) y

10. X significa el radical de 1,3,5-triazina monohalogenada enlazada, sobre un puente amino, especialmente sobre un puente -NH-.

La invención se refiere especialmente a aquellos colorantes monoazoicos, que muestran un radical 2-cloro-4-amino-1,3,5-triazínico, cuyo grupo amino muestra un grupo NH₂ o el radical de una amina sin caracter de colorante.

15. Para la preparación de los colorantes, de acuerdo con la invención, se puede condensar trihalogeno 1,3,5-triazinas, especialmente la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, por una parte con un colorante aminomonoazoico de la fórmula

20.



25.

en la que

R, Y y Z tienen la significación indicada en la explicación de la fórmula (i) y

30. m es un número entero positivo de valor 3 a lo sumo,



286398

y por otra parte con una amina preferentemente sin caracter de colorante, con un fenol o con un mercaptano, de forma que se produce un producto de condensación triazínico conteniendo monohalogeno. En lugar de partir de trihalógeno-

5. triazinas, también se puede condensar un colorante de la fórmula (II) en la proporción molar 1:1 con una dihalogeno-1,3,5-triazina, por ejemplo con 2-metil-, 2-fenil-, 2-metoxi-, 2-fenoxi-, 2-feniltio- o una 2-amino-4,6-dicloro- o dibromo-1,3,5-triazina.

10. Para la preparación de los colorantes de partida de la fórmula (II) pueden copularse en medio debilmente ácido, ácidos 1- o 2-aminonaftalentrissulfónicos diazoados, como los ácidos 1-naftilamin-2,4,7-trissulfónico, 1-naftilamin-2,4,8-trissulfónico, 1-naftilamin-2,5,7-trissulfónico,
15. 1-naftilamin-3,6,8-trissulfónico o 1-naftilamin-4,6,8-trissulfónico y los ácidos 2-naftilamin-1,3,7-trissulfónico, 2-naftilamin-1,5,7-trissulfónico, 2-naftilamin-3,5,7-trissulfónico, 2-naftilamin-4,6,8-trissulfónico o 2-naftilamin-3,6,8-trissulfónico con o- o m-toluidina, cresidin, dimetiléter de
20. aminoantraquinona, o- o m-anisidina, anilina, N-metilanilina o con xilidina.

La diazoación del ácido aminonaftalentrissulfónico, indicado para la preparación de los colorantes de la fórmula (II) puede realizarse según métodos de por sí conocidos,
25. por ejemplo con ayuda de ácido mineral, especialmente ácido clorhídrico y nitrito sódico. La copulación de los compuestos diazoicos así obtenidos con los derivados de anilina que copulan en posición 4 se realiza asimismo según métodos de por sí conocidos.
30.



286338

La condensación de los colorantes aminomonoazoicos, así obtenidos con cloruro de tricloroetano, se efectúa, de forma que en el producto de condensación obtenidos quedan todavía dos átomos de halógeno intercambiables, de los cua-

5. les uno se intercambia según el presente procedimiento con el radical de un compuesto hidroxilo, mercapto o amino, preferentemente sin carácter de colorante. Son de considerar, como tales compuestos además de amoniaco, aminas, como metilamina,
10. dimetilamina,
etilamina,
dietilamina,
propilamina,
isopropilamina,
15. butilamina,
isobutilamina,
exilamina, o
ciclohexilamina,
además
20. beta-cloroetilamina,
piperidina,
morfolina,
gamma-metoxipropilamina,
metoxietilamina,
25. etanolaminas,
propanolaminas,
hidrazina,
tiosemicarbazina, así como
glicocola,
30. ésteres de ácido aminocarbónico,



286398

como el metiléster o etiléster,
etiléster del ácido aminoacético,
aminoacetamida,
y especialmente aminas conteniendo grupos de ácido sulfó-

5. nico y/o grupos carboxilo, como
ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico,
ácido 1-aminobencen-2-sulfónico,
ácido 1-aminobencen-3-sulfónico, o
ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
10. ácido 1-aminobencen-2-carboxílico,
ácido 1-aminobencen-3-carboxílico, o
ácido 1-aminobencen-4-carboxílico,
ácido sulfoantrácnico,
ácido aminonaftalen-monosulfónico,
15. ácido aminonaftalen-disulfónico,
ácido 1-aminodifenil-4'-sulfónico,
ácido beta-amino-etan-sulfónico, y
ácido N-metil-amino-etan-sulfónico.

20. La condensación de acuerdo con la invención de estos
compuestos amino, se realiza con colorantes dihalógen-triazínicos,
preferentemente al utilizar agentes fijadores de ácido, como
carbonato sódico o hidróxido sódico, y bajo tales condiciones,
que en el producto ya preparado queda todavía un átomo de ha-
25. lógeno intercambiable, es decir, por ejemplo, en disol-
ventes orgánicos o en medios acuosos a temperaturas rela-
tivamente bajas.

- Los colorantes azoicos, de acuerdo con la invención,
pueden además prepararse, según una variante del procedi-
30. miento explicado anteriormente. Esta variante del procedi-



286398

5. miento consiste en que se condensan colorantes aminomonoazoi-
cos de la fórmula (II) con 2,4-dicloro- o 2,4-dibromo-1,3,
5-triazinas, como la 6-metil-, la 6-fenil-, la 6-feniltio-,
la 6-fenoxi-, la 6-metoxi-, la 6-sulfofenil-amino-2,4-diclo-
ro-1,3,5-triazina, de forma que en el producto de condensa-
ción obtenido está presente todavía un átomo de halógeno in-
tercambiable.

10. Pueden prepararse 2,4-dihalógeno-1,3,5-triazinas
adecuadas según métodos de por sí conocidos a partir de
haluros tricinaógenos, como bromuro de tricinaógeno o
cloruro de tricianaógeno, en los que se hace reaccionar,
por ejemplo, un mol de cloruro de triacianaógeno con un mol
de un fenol o un mercaptano o con un mol de una amina. Los
15. compuestos dihalógeno-triazínicos así obtenidos pueden
condensarse, para la preparación de los colorantes azoi-
cos, de acuerdo con la invención, con colorantes aminoazoi-
cos, ya preparados del tipo indicado, que muestran un grupo
amino acilable.

20. Ello significa, que se puede elegir cualquier su-
cesión de las condensaciones para la preparación de los co-
lorantes monohalogenos triazínicos de acuerdo con la inven-
ción, mediante condensación de uno de los colorantes amino-
monoazoi-
25. cos citados con cloruro de tricianaógeno y una de
las aminas indicadas, mientras que al utilizar fenoles,
alcoholes o mercaptanos estos últimos con ventaja, se con-
densa con anterioridad la condensación del colorante con la
trihágeno triazina para formar las dihalógeno-triazinas.

30. Los colorantes de acuerdo con la invención, pueden
aislarse y elaborarse para construir preparados de color
utilizables secos.



286398

El aislamiento de acuerdo con la invención, se realiza preferentemente a temperaturas bajas con más facilidad, mediante precipitación por sales y filtración. Los colorantes filtrados pueden secarse eventualmente tras adición de

5. agentes cortantes o de agentes tampón, como mezcla de partes iguales de fosfato monosódico y bisódico; el secado se realiza preferentemente a temperaturas bajas y bajo presión reducida. Mediante secado por pulverización de la mezcla de preparación total, puede obtenerse en caso deseado directamente los preparados secos de acuerdo con la invención, es decir sin aislamiento intermedio del colorante.

10. Los nuevos colorantes, de acuerdo con la invención, son adecuados para teñir y estampar materiales diferentes, como lana, seda, cuero y superpoliamidas, pero en especial
15. materiales conteniendo celulosa de estructura fibrosa, como lino, celulosa regenerada y sobre todo algodón. Son totalmente adecuados en especial para teñir, según el procedimiento de teñido por imprimación, por el que el género se impregna con soluciones de colorante acuosas y eventualmente conteniendo sal, y los colorantes se fijan según un tratamiento
20. alcalino, preferentemente en caliente. Este procedimiento y el método de teñido directo, que asimismo es utilizable en muchos de los colorantes obtenidos de acuerdo con el presente procedimiento, dan coloraciones fijadas, valiosas, solidas
25. al lavado, mientras que según el procedimiento de estampado se obtienen estampados sólidos.

- Los teñidos y estampados obtenibles con los nuevos colorantes sobre fibras conteniendo celulosa son adecuados por lo general por su buena solidez a la luz y sobre todo
30. por una solidez a la humedad sorprendente, y en especial



286398

por una solidez muy buena al lavado y por una eliminación característica de las partes de colorante no fijado.

En los ejemplos siguientes, las partes, mientras no se indique lo contrario, significan partes en peso, los

5. porcentajes tantos por ciento sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius. Entre las partes en peso y las partes en volumen existe la misma relación que entre el grupo y el centímetro cúbico.
10. EJEMPLO 1.
56,7 partes de la sal sódica del ácido 2-(4'-amino-2'-metilfenilazo)-naftalen-4,6,8-trisulfónico (obtenido por copulación del ácido 2-naftilamino-4,6,8-trisulfónico diazoado con 3-metil-1-aminobenceno) se disuelven en 800 partes de
15. agua. A la solución enfriada entre 0 y 5° se cede una solución de 18,5 partes de cloruro de triclorógeno en 50 partes de acetona. La mezcla se agita durante una hora y mediante instilación paulatina de una solución de hidróxido sódico diluido se mantiene el valor del pH a 6 aproximadamente. En cuanto
20. ya no se aprecia ningún grupo amino libre se añaden 50 partes de una solución de amoníaco al 10% y se agita a 40° durante 2 horas. En la solución obtenida precipita el colorante mediante cloruro sódico, se filtra y se seca. Así se obtiene el colorante, como polvo amarillo, que tiñe algodón en tonos
25. amarillos muy sólidos.

EJEMPLO 2.

- 55,3 partes de la sal tri sódica del ácido 2-(4'-aminofenilazo)-naftalen-4,6,8-trisulfónico, obtenida por copulación del ácido 2-naftilamin-4,6,8-trisulfónico diazoado con
- 30.



286368

- ácido anilin-omega-metansulfónico, y seguidamente desdoble del ácido omega-metansulfónico por calentado con solución de hidróxido sódico diluido, se disuelven en 750 partes de agua y se trata con una solución acuosa de la sal sódica en 34,3 partes de ácido 2,4-cloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-3'-sulfónico. La mezcla se agita durante 3 horas a 40° con lo cual se mantiene el valor del pH entre 6 y 7 mediante adición de solución de hidróxido sódico diluido. Después de finalizar la condensación precipita por sales el colorante monoclorotriazínico originado, se filtra y se seca. Tiñe algodón en tonos amarillos limpios.
- 5.
- 10.

- En la siguiente tabla se presentan otros ejemplos de colorantes, que según los métodos indicados en los ejemplos precedentes, se obtienen a partir de las materias de partida indicadas en las columnas I, II y III, y que tiñen algodón en los tonos de color indicados en la columna IV
- 15.



286398

T A B L A

	I	II	III	
	ácido 2-naftilamin-4,6,8-trisulfónico	anilina	amoníaco	amarillo
	id.	id.	morfolina	id.
5.	id.	id.	ácido 2-amino-5-sulfobenzóico	id.
	id.	id.	2-aminoetanol	id.
	id.	id.	dietanolamina	id.
	id.	id.	N-metilaniлина	id.
10.	ácido 2-naftilamin-3,6,8-trisulfónico	2-metoxi-5-metilaniлина	ácido 1-amino-bencen-4-sulfónico	id.
	id.	id.	ácido 1-amino-bencen-2,5-disulfónico	id.
15.	ácido 2-naftilamin-4,6,8-trisulfónico	2,5-dimetoxi-anilina	id.	amarillo naranja
	id.	id.	ácido 1-amino-bencen-3-sulfónico	id.
20.	ácido 2-naftilamin-4,6,8-trisulfónico	2,5-dimetilaniлина	amoníaco	amarillo
	id.	2-metoxianiлина	id.	id.
	id.	anilina	ácido 1-amino-naftalen-6-sulfónico	id.
	id.	id.	anilina	id.
25.	id.	id.	fenol	id.
	ácido 2-naftilamin-3,6,8-trisulfónico	id.	amoníaco	id.



286398

	I	II	III	IV
5.	ácido 2-naftilamin- 4,6,8-trisulfónico	2-metoxianilina	tiofenol	amarillo
	id.	N-metilnilina	amoníaco	id.
	ácido 2-naftilamin- 3,6,8-trisulfónico	id	id.	id.

10.

EJEMPLO 3.

15.

A una solución acuosa de 55,3 partes de la sal tri-sódica del ácido 2-(4'-aminofenilazo)-naftalen-4,6,8-trisulfónico, se adiciona una solución de 18 partes de 2,4-dicloro-6-metoxi-1,3,5-triazina en 50 partes de acetona y la mezcla se agita a 40° durante 3 horas y se mantiene el valor de pH entre 6, y 7. El colorante originado tiñe algodón en tonos amarillos.

20.

Si se utiliza en lugar de la 2,4-dicloro-6-metoxi-1,3,5-triazina la misma dosis de 2,4-dicloro-6-metiltio-1,3,5-triazina, se obtiene un colorante de propiedades análogas.

25.

Receta de teñido:

30.

2 partes del colorante se disuelven en 100 partes de agua. Con esta solución se impregna un tejido de algodón en el fular y se exprime el fluido en exceso, de forma que el material retenga en solución de colorante el 75% de su peso.



286398

El género así impregnado se seca, seguidamente se impregna a temperatura ambiente en una solución que contiene por litro, 10 partes de hidróxido sódico y 300 partes de cloruro sódico, se exprime el 75% de la absorción de líquido y se gasea entre 100 y 101° durante 60 segundos. Luego se enjuaga, se trata en una solución de bicarbonato sódico al 0,5%, se enjuaga, se enjabona hirviendo durante un cuarto de hora en una solución al 0,3% de un detergente exento de iones, se enjuaga y se seca.

10.

= . =

25 M

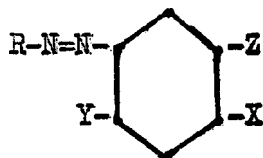


286398

N O T A

5. Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas N° 3598/62 del 26 de marzo de 1962 y N° 979/63 del 29 de enero de 1963, existiendo en ambas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes monoazoicos, caracterizado, porque colorantes monoazoicos de la fórmula



15. en la que

20. R significa el radical de un ácido naftalenti-sulfónico,

Y y Z significan cada una un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alcoxi de peso molecular inferior, y

25. X significa el radical de 1,3,5-triazina monohalogenada enlazada sobre un puente amino, especialmente sobre un puente -NH-,

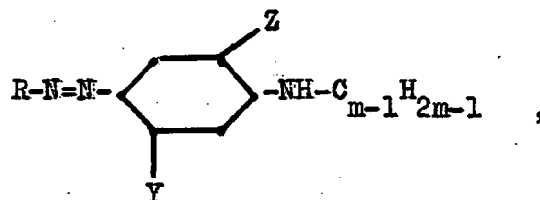


286388

se preparan por condensación de los colorantes aminomonoazoicos correspondientes con di-halogeno-1,3,5-triazinas.

3. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque en una alternativa de realización la 2,4,6-trihalogeno-1,3,5-triazina se condensa por una parte con un colorante aminomonoazoico de la fórmula

10.



15.

en la que

R significa el radical de un ácido naftalenti-sulfónico,

20.

Y y Z significan cada una un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o metoxi,

25.

m significa un número entero positivo de valor 6 a lo sumo,

30.

y por otra parte con un compuesto hidroxilo o mercapto con amoniaco o con una amina sin caracter de colorante, de tal forma que se produce un producto de condensación triazínico conteniendo monohalogeno.

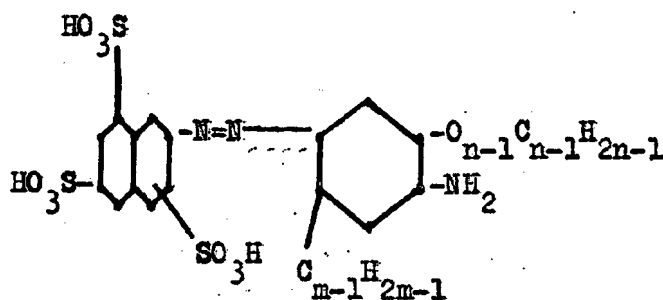


286398

3. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan como materias de partida, colorantes de la fórmula

5.

10.



15.

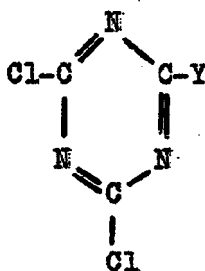
en la que

n y m significa cada una un número entero positivo de valor 2 a lo sumo.

20.

4. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado, porque los colorantes aminomonoazoicos indicados en las reivindicaciones 1 y 3, se hacen reaccionar con diclorotriazinas de la fórmula

25.





286398

en la que

5. Y significa un grupo $-NH_2$, el radical de una amina alifática de peso molecular inferior o un grupo arilamino conteniendo grupos carbóxilo o sulfónicos.

10. 5. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 2, caracterizado porque se hace reaccionar los colorantes indicados en la reivindicación 3, primero con cloruro de triclorógeno, y luego con amoníaco o un ácido aminosulfónico en la proporción molar de aproximadamente 1:1.

15. 6. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes monoazoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20. Madrid, a 25 de marzo de 1963.

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

p. a.

JANNE ISERN MIRALLES

P. P.