



286987

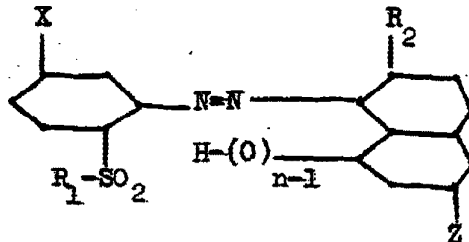
PATENTE
DE
INVENCION

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES MONO-AZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONYME, residente en BASEL (Suiza).

- - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos colorantes monoazoicos valiosos de la fórmula





286987

en la que

X significa un grupo acilamino reactivo,

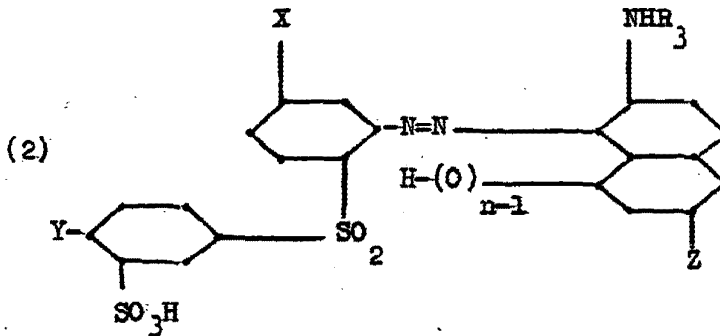
R_1 significa un radical de benceno conteniendo grupos de ácido sulfónico,

5. R_2 significa un grupo amino,

Z significa un grupo de ácido sulfónico o un grupo de amida de ácido sulfónico, y

n significa un número entero positivo de valor 2 a lo sumo.

10. Sobre todo la invención se refiere a aquellos colorantes, que corresponden a la fórmula



en la que

X, Z y n tienen la significación indicada en la explicación de la fórmula (1),



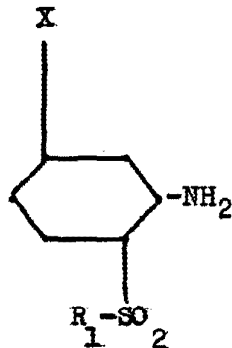
286987

Y significa un átomo de halógeno o en especial un grupo metilo o un átomo de hidrógeno, y

5. R_3 significa un radical de fenilo o un radical de alquilo, en especial un radical de metilo o un átomo de hidrógeno.

Los nuevos colorantes monoazoicos pueden prepararse de forma que se combinan juntos compuestos diazoicos de aminas de la fórmula

(3)

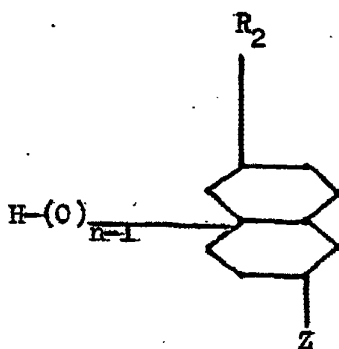


con componentes de copulación de la fórmula



286987

(4)



en las que

X, R₁, R₂, Z y n tienen la significación indicada en la explicación de la fórmula (I).

5. Las aminas utilizadas, como materiales de partida, de la fórmula (III), pueden prepararse preferentemente mediante reacción de 2,4-dinitroclorobenceno con un sulfonato arílico de la serie del benceno, por ejemplo con la sal sódica del ácido bencensulfínico, del ácido p-clorobencensulfínico o del ácido p-toluolsulfínico, seguida
10. de la introducción de un grupo de ácido sulfónico en el radical arilo citado mediante sulfonación del producto de condensación, reducción de ambos grupos nitro y acilación selectiva del grupo amino en posición p para
15. formar grupo sulfónico con un cloruro de ácido o anhí-



286987

drido que cede un radical acilo reactivo.

- Como cloruros o bien anhídridos que ceden tales radicales acilo, capaces de reacción son de citar, aquellos que contienen de preferencia un grupo soluble en agua, fuertemente ácido, caso de que sea aromático, con enlaces insaturados, como por ejemplo los de ácido cloromaleico, ácido propiólico, ácido acrílico, ácido cloroacrílico, ácido tricloroacrílico, o ácido clorocrotónico, además los que contienen átomos de halógeno móviles como
5. por ejemplo los de ácido cloroacético, ácido sulfocloroacético, ácido betacloropropiónico, ácido betabromo-propiónico, ácido alfa, beta-dicloropropiónico, ácido alfa, beta-dibromopropiónico, así como cloruros de ácido, que contienen compuestos heterocíclicos más fijos con carácter ácido,
10. los cuales tienen el átomo halógeno labil enlazado en un anillo heterocíclico, es decir, compuestos heterocíclicos que muestran por lo menos dos átomos de halógeno, como tetrahalogenopiridazinas, por ejemplo:
- 2,4,5,6-tetracloropiridazina,
20. halogenopirimidinas por ejemplo
- 2,4,6-tricloropirimidina,
- 2,4,5,6-tetracloropirimidina,
- 5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina,
- 5-acetil-2,4,6-tricloropirimidina,
25. ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico,
- 5-nitro-2,4,6-tricloropirimidina,
- 5-cian-2,4,6-tricloropirimidina,
- 5-nitro-6-metil-2,4-dicloropirimidina,

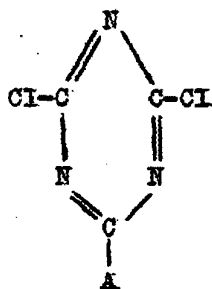


286987

cloruro del ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico,
cloruro del ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico,
así como las bromopirimidinas correspondientes, pero so-
bre todo di- y trihalogenotriazinas, como

5. cloruro de tricianógeno,
2-metil-4,6-diclorotriazina,
2-etil-4,6-diclorotriazina, o
2-fenil-4,6-diclorotriazina y en especial diclorotriazi-
nas de la fórmula

(5)



10. en la que

A significa el radical de un compuesto hidroxilo
o bien mercapto enlazado sobre el átomo de oxí-
geno o bien de azufre, o en especial un grupo
NH₂ o el radical de un compuesto amino enlazado

286987



sobre el átomo de nitrógeno.

La condensación con los haluros de ácido o anhídri-
dos o con los compuestos de halógeno heterocíclicos se realiza
de preferencia en presencia de un agente ligador de ácido,
5. como por ejemplo carbonato sódico. Naturalmente todas es-
tas reacciones se realizan, de forma que en el producto ya
preparado queda todavía un átomo de halógeno intercambia-
ble o un enlace insaturado.

Se citan, como componentes de copulación utilizables,
10. de la fórmula (IV), el ácido

2-aminonaftalen-6-sulfónico,

el ácido 2-N-metilaminonaftalen-6-sulfónico,

el ácido 2-N-isobutilaminonaftalen-6-sulfónico,

el ácido 2-N-fenilaminonaftalen-6-sulfónico,

15. el ácido 2-amino-8-oxinaftalen-6-sulfónico,

el ácido 2-N-metilamino-8-oxinaftalen-6-sulfónico,

el ácido 2-N-isobutilamino-8-oxinaftalen-6-sulfónico,

el ácido 2-N-fenilamino-8-oxinaftalen-6-sulfónico,

así como los compuestos correspondientes que muestran en

20. posición 6, en lugar del grupo de ácido sulfónico, un gru-
po de amida, de ácido sulfónico no sustituida o sustitui-
da, como por ejemplo:

el grupo N-morfolido de ácido sulfónico o el grupo

N-metil-, -etil-, -isobutil-, -beta-hidroxietil-, 3'-metoxi-

25. propil-, -ciclohexil-, -furfuril-, -dimetil-, -dietil-,

N-metil-N-beta-oxietil-, -fenil-, N-metil-N-fenil-,



286987

N-beta-hidroxi-etil-N-fenilamida del ácido sulfónico, así como las fenilsulfonamidas correspondientes de los tres últimos citados con, por ejemplo cloro o sustituyentes de metilo o grupos carboxilo en el núcleo fenilo, como N-metil-antranilamida.

5.

La diazoación de las aminas que se utilizan en el presente procedimiento, como materiales de partida de la fórmula (III) puede realizarse según métodos conocidos, por ejemplo con ayuda de ácidos sulfónicos orgánicos, o ácido mineral, por ejemplo ácido alfa-naftalensulfónico en especial ácido clorhídrico y nitrito sódico o según los métodos usuales utilizables para compuestos difícilmente diazoables, por ejemplo con ayuda de ácido nitrosilsulfúrico. A menudo en el último caso, los compuestos diazoicos, se separan, filtran y copulan, por ejemplo mediante dilución de la mezcla que diazoa con agua. La copulación se realiza en medio ácido por ejemplo desde debilmente ácido congo hasta ácido acético. A menudo se recomienda neutralizar, por ejemplo con acetato sódico, el ácido mineral libre originado mediante la reacción de copulación.

10.

15.

20.

Al aislar el colorante de la masa de copulación ocurre naturalmente, que permanece intacto el radical capaz de reacción del producto aislado.

25.

Los nuevos colorantes, ya indicados, de la fórmula general (I), pueden prepararse según una variante del presente procedimiento que se caracteriza, porque se



- condensa un mol de un colorante monoazoico de la fórmula (I), en la que R_1 , R_2 , Z y n tienen la significación ya indicada y X significa un grupo amino acilable, con un compuesto capaz de reaccionar de la clase anteriormente citada. Los colorantes aminomonoazoicos aquí utilizados, como materiales de partida, pueden prepararse según métodos conocidos, en los que se copula uno de los componentes de copulación ulteriormente citados en medio ácido con agentes diazoicos, los cuales junto al grupo diazo y al grupo sulfónico en posición orto, muestran en posición beta un grupo amino libre o un sustituyente transformable en uno de tales grupos, que se transforman oportunamente por ejemplo mediante reducción o saponificación, tras acabar la copulación.
5. Un método ulterior de preparación, consiste en que se parte de colorantes de la fórmula (I) en la que R_1 , R_2 , Z y n tienen la significación ya indicada y por el contrario X significa, por ejemplo un grupo halógeno o dihalógeno-propionilamino, y en estos colorantes de partida se llega mediante separación del ácido de halógeno a los colorantes de la presente invención, los colorantes de partida citados, pueden prepararse según el principio de los dos procedimientos de preparación primeramente citados, es decir mediante copulación o condensación.
10. Para el desdoblamiento, de acuerdo con la invención del ácido de halógeno, se tratan los colorantes citados desde bajas temperaturas a temperaturas ligeramente elevadas, preferentemente con hidróxido o carbonato alcalino o
- 15.
- 20.
- 25.



286987

alcalinotérreo, de preferencia aquellos colorantes que muestran un grupo beta-cloropropionilamino, eventualmente también aquellos que muestran un grupo alfa, beta-dicloropropionilamino o un grupo alfa, beta-dibromopropionilamino.

5.

Sin embargo, los colorantes conteniendo grupos de alfa, beta-dihalogenopropionilamino, se pueden utilizar asimismo para teñir sin previo desdoblamiento de ácido de halógeno.

10.

Los colorantes obtenibles, según el presente procedimiento y sus variantes, son nuevos y adecuados para teñir y estampar materiales diferentes, en especial de origen animal, como cuero, seda y sobre todo lana, así como diferentes fibras sintéticas, por ejemplo de seda sintética animalizada, superpoliamidas o superpoluretanos, etc.,

15.

mientras que los colorantes, de acuerdo con la invención, que muestran un grupo de ácido sulfónico en los componentes de copulación, son en especial adecuados para la aplicación en baños ácidos o bien sulfúricos, los colorantes

20.

que contienen grupos de sulfonamida pueden teñir con ventaja asimismo en baños desde debilmente ácidos a neutros.

En caso deseado, se obtienen coloraciones de igual valor, al añadir al baño derivados de éter de poliglicol, que

contienen de promedio por lo menos 10 grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$

25.

y que se derivan de monoaminas primarias, que contienen un radical hidrocarburo alifático con por lo menos 20 átomos de carbono. Los teñidos y estampados obtenidos con los nuevos colorantes en baños neutros o ácidos se ca-



286087
racterizan por sus tonos de color vellosos, su homogeneidad y sus buenas propiedades de s6lidez al lavado y al batanado, en especial de tipo alcalino.

5. En los ejemplos siguientes, mientras no se indique lo contrario, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

10. Una soluci6n neutra de 216 partes de 4-beta-clopropionilamino-2-amino-4'-metil-1,1'-difenilsulfon-3'-sulf6nico en 2000 partes de agua se trata con 125 partes de 30% 6cido clorh6drico y se diazoa a 10-15° en forma usual con 125 partes en volumen de una soluci6n de nitrato s6dico 4n. El compuesto diazoico, exento de 6cido nitroso, originado se vierte a una suspensi6n, que se ha obtenido mediante disoluci6n de 172 partes de N-metil-N-fenilamida del 6cido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulf6nico en 500 partes en volumen de una soluci6n de hidr6xido s6dico 1n y acilaci6n con 500 partes en volumen de 6cido ac6tico 2n. Se agita entre 20 y 25° hasta que finaliza la copulaci6n, luego se trata la mezcla de copulaci6n con 550 partes en volumen de una soluci6n de hidr6xido s6dico 10n y se agita durante unas 3 horas a unos 40°, con lo cual se transforma el grupo beta-cloropropionilo, en el grupo acr6lico, la suspensi6n de colorante originada de tal forma se neutraliza luego con unas 200 partes en volumen de 6cido clorh6drico al 30% hasta una reac-

15.

20.

25.



286987

5. ción debilmente alcalina (pH de 8 aproximadamente), se filtra, el colorante se lava profundamente con solución de cloruro sódico al 2% y se seca en vacío entre 80 y 90°. Se obtiene un polvo rojo, que disuelto en agua caliente tiñe algodón o fibras de superpoliamidas en tonos sólidos a la humedad.

10. El desdoblamiento del ácido clorhídrico puede realizarse asimismo de forma que, la mezcla de copulación se sitúa de forma debilmente alcalina (pH de 8 a 9) con unas 300 partes en volumen de una solución de hidróxido sódico 10n, se agita durante 30 minutos a 80° mediante adición de 750 partes en volumen de una solución de carbonato sódico 2n, se filtra, se lava el residuo con una solución de cloruro sódico al 2% y se seca en vacío.

15. Se obtienen colorantes similares, que tiñen lana en los tonos indicados en la columna III, al copular de acuerdo con el ejemplo anterior los compuestos diazoicos de las amidas citadas en la columna III con los componentes diazoicos señalados en la columna II y los colorantes mono o bien dihalógenopropionilamínicos obtenidos se transforman mediante desdoblamiento del ácido de halógeno en los colorantes acrílicos o bien monocloroacrílicos correspondientes. Sin embargo, los colorantes conteniendo grupos dihalógenopropionilamínicos también pueden utilizarse para teñidos inalterados,

20.

25.



286987

	I	II	III
1	ácido 4-beta-cloropropionilamino-2-amino-4'-metil-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico	anilida del ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico.	rojo
2	"	N-metil-N-bencilamida del ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	"
3	"	2 ^t ,6 ^c -dimetilfenilamida del ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	"
4	ácido 4-beta-cloropropionilamino-2-amino-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico	N-beta-hidroxi-etil-N-fenilamida del ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	"
5	"	N-metil-N-fenilamida del ácido 2-N-metilamino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	rojo fuertemente azulado.
6	"	Metilamida del ácido 2-aminonftalen-6-sulfónico	naranja amarillento
7	ácido 4-alfa-beta-dicloropropionilamino-2-amino-4'-cloro-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico.	N-metil-N-fenilamida del ácido 2-aminonftalen-6-sulfónico	naranja



286987

	I	II	III
8	ácido 4-beta-cloropropionilamino-2-amino-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico	ácido 2-(3'-metil-fenil)amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	rojo violeta
9	"	ácido 2-fenilaminonaftalen-6-sulfónico	rojo
10	ácido 4-alfa,beta-dibromopropionilamino-2-amino-4'-metil-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico	N-metil-N-(6-carboxifenil)-amida del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	"
11	"	N-morfolida del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	"
12	ácido 4-cloroacetilamino-2-amino-4'-metil-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico.	ácido 3-(N-metil)-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	rojo azulado



286987

EJEMPLO 2.

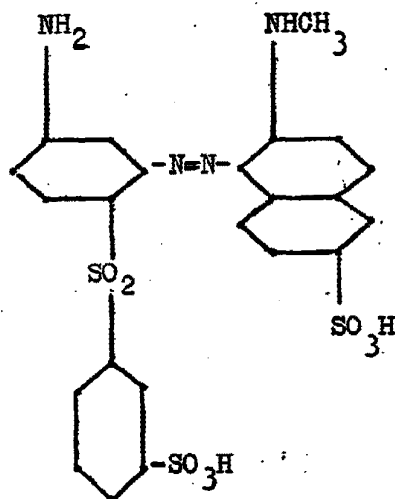
- 53 partes del producto de condensación secundario de un mol de cloruro de triclanógeno, un mol de metoxietilamina, y un mol de 2,4-diamino-4'-metil-3'-sulfo-1,1'-difenilsulfona se suspenden en una mezcla de 500 partes de agua y 25 partes de ácido clorhídrico al 30% y la suspensión originada se diazoa de 10 a 15° con 25 partes en volumen de solución de nitrito sódico 4n. La suspensión teñida de amarillo, originada, se trata con acetato sódico hasta que muestra solamente una débil reacción ácido congo. Luego la suspensión se vierte a una suspensión que se ha obtenido, mediante disolución de 345 partes de N-metil-N-fenilamida del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico en 150 partes en volumen de solución de hidróxido sódico 1n y acilación de la mezcla con 100 partes en volumen de ácido acético 2n. Se agita entre 20 y 25° hasta que finaliza la copulación, se filtra el colorante precipitado y se seca en vacío. Se obtiene un polvo rojo parduzco, que disuelto en agua caliente con color rojo, tiñe algodón en baño neutro o debilmente ácido en tonos de color rojos, muy sólidos a la humedad y a la luz.
5.
10.
15.
20.

EJEMPLO 3.

- A una solución neutra de 57,2 partes del colorante de la fórmula
- 25.



286987



en 1000 partes de agua, se adicionan 20 partes de 2,4,6-dicloropirimidina, disuelta en 200 partes de alcohol y 25 partes de acetato sódico. La mezcla se calienta a 60° bajo agitación durante 4 a 6 horas, se destila el alcohol, y se sala el colorante mediante adición de 10 partes de bicarbonato sódico, se filtra y se seca.

Tiñe lana en baño desde debilmente ácido acético a neutro en tonos de color amarillos rojizos, sólidos a la humedad.

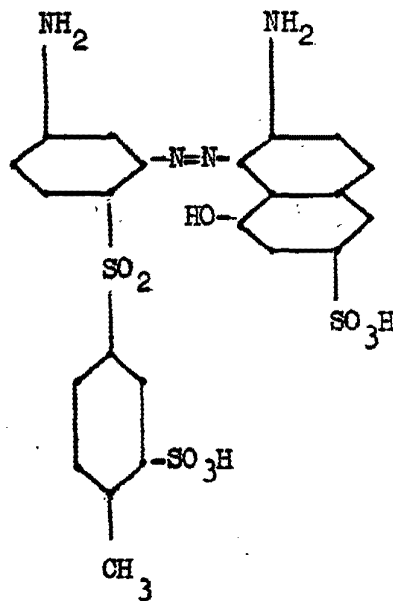
10. Si se reemplaza la 2,4,6-tricloropirimidina mediante la tetracloropirimidina, se obtienen un colorante con propiedades análogas.



286987

EJEMPLO 4.

59,2 partes del colorante de la fórmula



5. se neutralizan en 1000 partes de agua con solución de hidróxido sódico 2n y se trata con 16,4 partes de acetato sódico exento de agua. Bajo agitación enérgica se adiciona gota a gota a 0-5° en el término de 30 minutos, una solución de 25 partes de cloruro de alfa,beta-dibromopropionilo en 100 partes de acetona. Tras un tiempo muy corto se acila totalmente el grupo amino. El colorante así originado se precipita en forma usual mediante adi-
- 10.



286987

ción de cloruro sódico, se filtra y se seca. El colorante originado de tal forma, tiñe lana en baño desde neutro a ácido acético en tonos de color rojos, sólidos a la humedad y a la luz.

5. Receta de teñido:

- Se disuelven 2 partes del colorante obtenido de acuerdo con el ejemplo 1, en 4000 partes de agua, se adicionan 10 partes de sulfato sódico cristalino y se introduce en el baño de color así obtenido a 40-50°, lana bien humedecida. Luego se adicionan 2 partes de ácido acético al 40%, se lleva en el término de media hora a cocción y se tiñe hirviendo durante tres cuartos de hora. Por último, se enjuaga la lana con agua fría y se seca. La lana queda teñida en tonos de color rojos sólidos al lavado, de buena solidez a la luz.
- 10.
- 15.



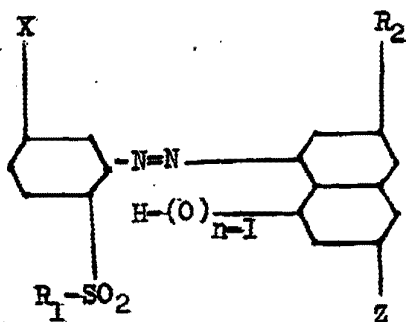
280987

NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda suiza núm. 4463/62 del 12 de Abril de 1.962., y núm. 2881/63 del 7 de Marzo de 1.963.

5.

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



en la que

10.

X significa un grupo acilamino reactivo,



286987

R_1 significa un radical de benceno conteniendo grupos de ácido sulfónico,

R_2 significa un grupo amino,

Z significa un grupo de ácido sulfónico o un grupo de amida de ácido sulfónico y

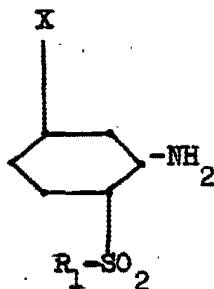
5.

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

se preparan según métodos conocidos, mediante copulación, condensación o desdoblamiento de ácido de halógeno.

10.

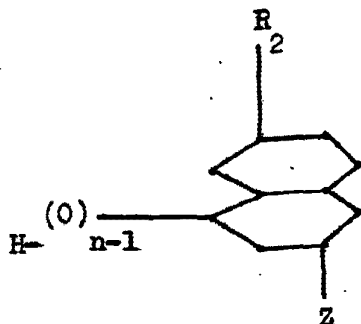
2. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque compuestos diazocicos de aminas de la fórmula



se copulan con componentes de copulación de la fórmula



286987



en las que

X significa un grupo acilamino reactivo,

R_1 significa un radical de benceno conteniendo grupos de ácido sulfónico,

5. R_2 significa un grupo amino,

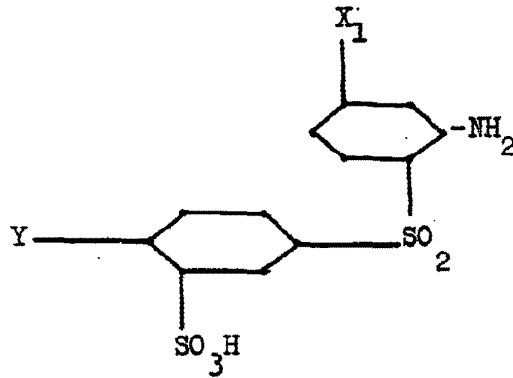
Z significa un grupo de ácido sulfónico o un grupo de amida de ácido sulfónico y

n significa un número entero positivo de valor 2 a lo sumo.

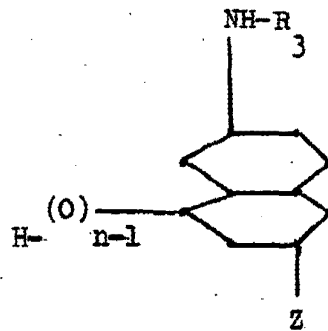
10. 3. Procedimiento, conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque componentes diazocíclicos de aminas de la fórmula



286987



se copulan con componentes de copulación de la fórmula

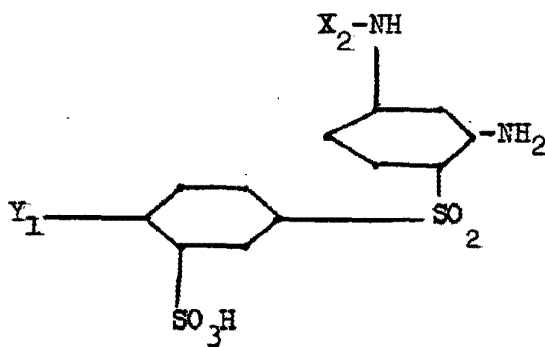


en las que



286987

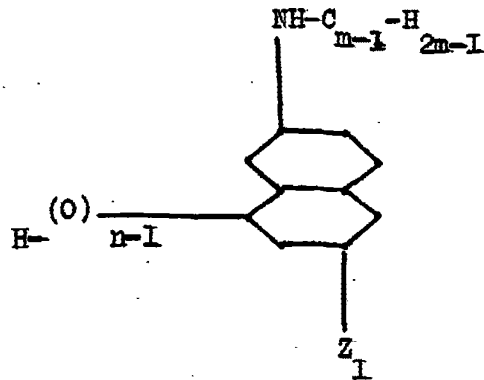
5. X_1 significa un grupo acilamino alifático con enlace insaturado o con átomo de halógeno móvil o un radical heterocíclico enlazado sobre un átomo de nitrógeno con un átomo de halógeno desdoblable,
- Y significa un átomo de cloro, o en especial un grupo de metilo o un átomo de hidrógeno y
10. R_3 significa un radical de fenilo o un radical alquilo, en especial un radical de metilo o un átomo de hidrógeno,
- Z significa un grupo de ácido sulfónico o un grupo de amida de ácido sulfónico y
- n significa un número entero positivo de valor 2 a lo sumo.
15. 4. Procedimiento, conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado, porque compuestos diazoicos de aminas de la fórmula





286987

se copulan con componentes de copulación de la fórmula



en las que

5. X_2 significa un radical beta-cloropropionílico, cloroacetílico, alfa-beta-dicloropropionílico, alfa-beta-dibromopropionílico, cloroacrílico, acrílico o un radical de piremidilo o triazini-
nilo que muestra por lo menos un átomo de cloro lábil,
10. Y_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo,
- Z_1 significa un grupo de amida de ácido sulfónico, y

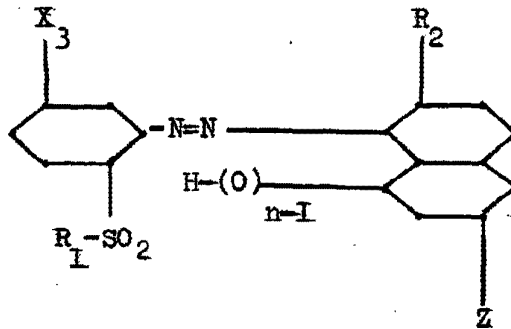


286987

n y m significan números enteros positivos de valor 2 a lo sumo.

5. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque colorantes de la fórmula

5.



en la que

X₃ significa un grupo propionilamino conteniendo un átomo de halógeno en posición beta,

R₁ significa un radical de benceno conteniendo grupos de ácido sulfónico,

R₂ significa un grupo amino,

10.

28.087



Z significa un grupo de ácido sulfónico o un grupo de amida de ácido sulfónico y

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

5. se tratan con agentes que desdoblan ácido de halógeno.

6. Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos.

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

10.

Madrid, a 11 de abril de 1963.

CIBA, SOCIETE ANONYME.

p.a.

JANIE ISERN MIRALLES

P.R.