

288448

28



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. D.16102

288448

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención en nuevos tintes monoa-
zoicos".

Solicitante:

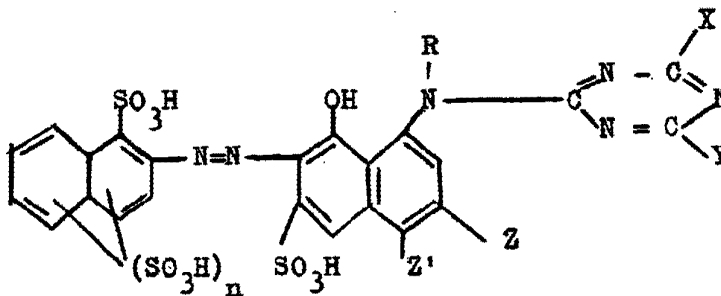
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad in-
glesa, residente en Imperial Chemical House, Mill
bank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a nuevos tin-
tes azoicos y, más especialmente, se relaciona -
con nuevos tintes monoazoicos, naftaleno-triazí-
nicos, valiosos para colorear los materiales tex-
tiles celulósicos.



La Memoria británica nº 899.376 describe y reivindica nuevos tintes moncazoicos que en la forma de los ácidos libres están representados por la fórmula

288448



5. en la que representan: R un átomo de hidrógeno o un radical alquilo sustituido o no, que contenga de 1 a 4 átomos de carbono; X, un átomo de cloro o de bromo; y, un sustituyente que contenga como máximo 13 átomos de carbono y se halla directamente acoplado al anillo triazina o se acopla, a través de un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno; Z y Z', cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo ácido sulfónico, y que pueden ser iguales o distintos, y n puede ser 0, 1 o 2, a condición de que los tintes moncazoicos contengan, por lo menos, tres grupos ácidos sulfónicos.
- 10.
- 15.

Se ha comprobado que los tintes de esta fórmula en los que uno de los Z y Z' representa un átomo de hidrógeno, y el otro un grupo ácido sulfónico, e Y es un grupo o-carboxianilino que contiene un segundo grupo carboxilo, o un grupo ácido sulfónico, tienen propiedades especialmente valiosas dado que, además de propor-

20.



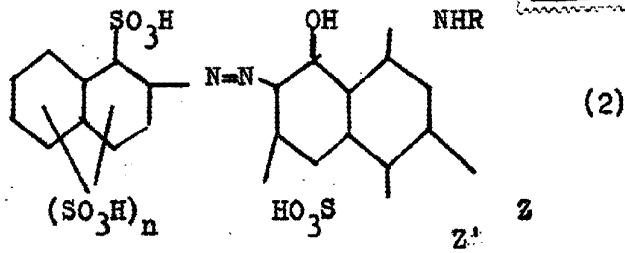
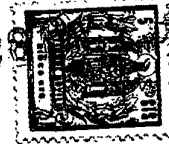
5. cionar tonalidades resistentes a los tratamien-
tos con hipoclorito para el blanqueo, y resis-
tentes también a los tratamientos de lavado, -
aún después de prolongada conservación en atmós-
feras húmedas, los nuevos tintes, en los que Y,
Z y Z' tienen los significados antes indicados,
son susceptibles de acumularse para proporcio-
nar tonalidades azul-rojizas muy resistentes.

10. De acuerdo con este invento, por tan-
to, se proporcionan compuestos mono-azoicos de -
fórmula (I) anterior, en la que R, X y n tienen
los significados antes indicados, uno de los Z
y Z' representa un átomo de hidrógeno y el otro
un grupo ácido sulfónico, e Y representa un gru-
po o-carboxifenilamino que contiene un segundo
15. grupo ácido carboxílico o un grupo ácido sulfó-
nico.

20. Como ejemplos de grupos representados
por Y, pueden mencionarse, por ejemplo, 2-carbo-
xi-5-sulfoanilino, 2-carboxi-4-sulfoanilino y
2,5-dicarboxianilino. Se prefieren los tintes -
en los que R representa un átomo de hidrógeno.

25. Los nuevos tintes azoicos pueden obte-
nerse por condensación o por acoplamiento. Así,
pueden obtenerse condensando 1 mol. de cloruro -
cianúrico o bromuro cianúrico con 1 mol. de un
compuesto aminoazoico de la fórmula

288448



en la que R representa un átomo de hidrógeno o un radical alkilo sustituido o no, que tenga - de 1 a 4 átomos de carbono; uno de los Z y Z' - representa un átomo de hidrógeno y el otro re-
 5. presenta un grupo ácido sulfónico, y n represen- ta 0, 1 o 2, y con una mol. de un ácido antraní- lico y que contiene un segundo grupo carboxíli- co o un grupo ácido sulfónico.

La condensación está constituida por -
 10. dos etapas que pueden llevarse a cabo convenien- temente en cualquier orden, como se desee. La - primera etapa se realiza ventajosamente a una - temperatura de 0 a 20°C, y la segunda a una tem- peratura de 40 a 50°C aproximadamente. La mez-
 5 15. cla de reacción se mantiene, con preferencia, - en condición neutra o ligeramente ácida, o sea a un pH comprendido entre 5 y 7, durante la con- densación, por ejemplo añadiendo un agente de - fijación de ácido para neutralizar el ácido a
 20. medida que se forma. La función del agente fija- dor de ácido, consiste solamente en neutralizar este ácido, y puede utilizarse cualquiera de es- tos agentes a condición de que no forme una sal insoluble del tinte, o a condición de que en -
 25: ningún momento se halle presente en una canti- dad tal que favorezca la hidrólisis de los reac-

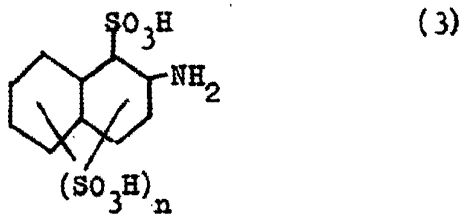
288448 2



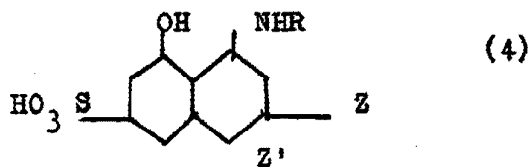
tivos o del producto.

Como ejemplos de ácidos sulfo- o carboxi-antrañlicos susceptibles de usarse, pueden citarse, por ejemplo, los ácidos 4- y 5-sulfoantrañlico y el ácido aminotereftálico.

Los compuestos aminoazoicos de fórmula (2) pueden a su vez obtenerse diazotizando una amina de la fórmula



en la que n representa 0,1 o 2 y acoplado el compuesto de diazonio así obtenido, en condiciones alcalinas (por ejemplo en presencia de carbonato sódico), con un ácido aminonaftol sulfónico de la fórmula



en la que R representa un grupo alquilo, sustituido ó no, que contenga de 1 a 4 átomos de carbono; uno de los Z y Z' representa un átomo de hidrógeno, y el otro, un grupo ácido sulfónico.

Como ejemplos de aminas de fórmula (3), pueden mencionarse, por ejemplo, el ácido

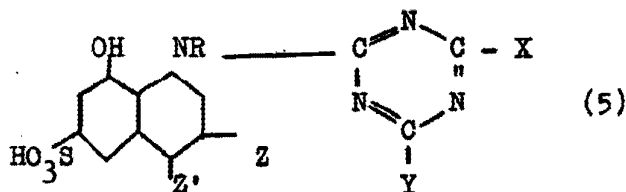
-6-
288448



2-naftilamino-1-sulfónico, los ácidos 2-naftilamina-1,5-, 1,6- y 1,7-disulfónico y los ácidos 2-naftilamina-1,5,7-trisulfónicos.

5. Como ejemplos de ácidos aminonaftol sulfónicos de fórmula 4, pueden citarse por ejemplo los ácidos 1-amino-8-naftol-3,6- y 4,6-disulfónicos y los correspondientes compuestos -N-metilo, N-etilo y N-butilo.

10. Los nuevos tintes azoicos pueden obtenerse también diazotizando una amina de fórmula (3) anterior, en la que n representa 0, 1 o 2, y acoplando el compuesto de diazonio así obtenido, con 1 mol. de un componente de acoplamiento de la fórmula.



15. en la que R representa un grupo alkilo, sustituido o no, de 1 a 4 átomos de carbono, uno de los Z y Z' representa un átomo de hidrógeno, y el otro un grupo ácido sulfónico; X representa un átomo de cloro o de bromo, e Y representa -
20. un grupo o-carboxianilino que contenga un segundo ácido carboxílico, o un grupo ácido sulfónico.

25. Los compuestos de fórmula (5) pueden a su vez obtenerse condensando cloruro cianúrico o bromuro cianúrico con un mol. de un ácido aminonaftol sulfónico de fórmula (4) y con una

288448



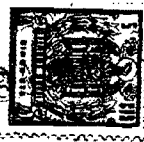
mol. de un ácido antranílico que contenga un -
segundo grupo ácido carboxílico, o un grupo -
ácido sulfónico.

5. El acoplamiento, con preferencia, se
realiza en solución débilmente alcalina, por -
ejemplo en presencia de carbonato sódico.

10. Los nuevos tintes monoazoicos pueden
aislarse por técnicas corrientes para el aisla-
miento de tintes solubles en agua, por ejemplo
mediante secado por pulverización, o precipi-
tando el tinte en forma de su sal sódica, aña-
diendo cloruro sódico al medio de reacción, y
separando por filtración y secando a continua-
ción el precipitado resultante.

15. Los nuevos tintes monoazoicos de es-
te invento, son valiosos para colorear materia-
les textiles celulósicos tales como algodón, li-
no y rayón viscosa. Para colorear los materia-
les textiles celulósicos, los tintes monoazoi-
cos pueden aplicarse por procedimientos de tin-
20. tación o de estampado, con preferencia en combi-
nación con un tratamiento con un agente fijador
de ácido tal como carbonato sódico, o una sus-
tancia tal como el bicarbonato sódico, que al
25. calentarse desprenda un agente fijador de áci-
do; dicho tratamiento se aplica antes, durante
o después de la aplicación de los tintes. Cuan-
do se aplican de este modo a materiales textil-
les celulósicos, los nuevos tintes monoazoicos
30. proporcionan tonalidades azul rojizas que tie-

288448



- nen una excelente resistencia al tratamiento con materiales de blanqueo o decoloración a base de hipoclorito, a los tratamientos en húmedo tales como el lavado, aún después de que los materiales textiles se hayan visto sometidos a un almacenamiento prolongado en una atmósfera húmeda.-
5. Pueden acoplarse para proporcionar tonalidades muy fuertes, que tienen las mismas propiedades y acusan una gran facilidad para no mancharse -
10. durante los tratamientos corrientes de lavado.

- Los nuevos tintes a que este invento se refiere son también de excelente estabilidad en las pastas de estampado dado que no existe - descomposición, o sea muy pequeña, de los tintes y pastas cuando se almacenan antes de su empleo, de tal modo que no se registra la pérdida de energías tintóreas en las pastas de estampado.
- 15.

- Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes, en los que las partes son en peso.
- 20.

EJEMPLO 1

- Una solución de 30,9 partes de la sal trisódica de ácido 1-amino-8-hidroxi-2':7-azonaftaleno-1':3:6-trisulfónico en 200 partes de agua, se añade durante 20 minutos a una mezcla agitada de 9,6 - partes de cloruro cianúrico, 80 partes de acetona, 50 partes de hielo y 100 partes de agua; la mezcla se mantiene a una temperatura comprendida entre 0° y 5° C. La mezcla se agita a una tempera
- 25.
- 30.

288448



- tura entre 0° y 5°C durante 30 minutos y luego se neutraliza para un pH de 7, por la adición de 25 partes de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico. Cuando la condensación del compuesto aminoazoico es completa, se añade una solución de 14,4 partes de la sal disódica de ácido 4-sulfo-2-aminobenzoico en 100 partes de agua, a la mezcla citada y ésta se calienta a continuación a una temperatura comprendida entre 40° y 50°C, durante 2 horas, manteniéndose el pH en 7, por la adición de 30 partes de una solución acuosa de carbonato sódico al 20%. La solución se trata con 50 partes de cloruro sódico se filtra y el residuo que queda en el filtra, se seca a continuación.
- 5.
- 10.
- 15.

La composición tintórea así obtenida, se comprueba que contiene 0,92 átomos de cloro orgánicamente acoplado, para cada grupo azoico presente.

20. Colorea los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul rojizas resistentes al blanqueo con hipoclorito, y al lavado. Además, los teñidos son estables cuando se conservan en una atmósfera húmeda.
25. EJEMPLO 2
Sustituyendo las 14,4 partes de sal disódica del ácido 4-sulfo-2-aminobenzoico usadas en el ejemplo 1, por 14,4 partes de sal disódica de ácido 5-sulfo-2-aminobenzoico, se obtiene un tinte de tonalidad y propiedades de resistencia análogas
- 30.

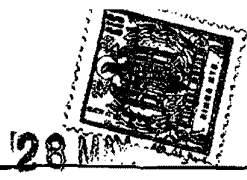


EJEMPLO 3

288448

5. Sustituyendo las 9,6 partes de cloruro cianúrico usadas en el ejemplo 1, por 16,5 partes de bromuro cianúrico, se obtiene un tinte que contiene 0,97 átomos de bromo orgánicamente acoplado, para cada grupo azoico presente, y que tiene propiedades análogas de tonalidad y tinción, a las del tinte del ejemplo 1.

10. La tabla siguiente muestra nuevos ejemplos de este invento, que se obtienen condensando el compuesto aminoazoico de la segunda columna con la trihalogenotriazina de la tercera columna, y haciendo reaccionar el compuesto dihalogenitriacínílico así obtenido, con el ácido antranílico sustituido indicado en la cuarta columna de la tabla. Todos los compuestos tienen tonalidades azul rojizas.



Ejem plo.	COMPUESTO AMINOAZOICO	TRIAICINA	ACIDO ANTRANILI CO SUSTITUIDO.
4	ácido 1-amino-8-hidroxi- 7(1'-sulfonafth-2'-ilazo) naftaleno-4:6-disulfóni- co	cloruro - cianúrico	ácido 4-sulfo- -2-aminobenzo <i>i</i> co.
5	id.	id.	ácido 5-sulfo- -2-aminobenzo <i>i</i> co.
6	id.	bromuro - cianúrico	ácido 4-sulfo- -2-aminobenzo <i>i</i> co.
7	ácido 1-amino-8-hidroxi- 7(1':5'-disulfonath-2'- ilazo) naftaleno-4:6-di- sulfónico.	cloruro - cianúrico	ácido 4-sulfo- -2-aminobenzo <i>i</i> co.
8	id.	id.	2:5-dicarboxi anilina.
9	ácido 1-N-butilamino-8- hidroxi-7(1':5'-disulfo- naftil-2'-azo)naftaleno- 3;6-disulfónico.	id.	ácido 5-sulfo- -2-aminobenzo <i>i</i> co.
10	ácido 1-N-etilamino-8-hi droxi-7(1'-sulfonaftil-2'- -azo)naftaleno-3:6-disul fónico.	id.	ácido 4-sulfo-2 -aminobenzoico
11	ácido 1-amino-8-hidroxi- -7-(1':5'-disulfonatil- 2'-azo) naftaleno-3:6-di sulfónico.	id.	id.



Continua tabla

2 0 8 4 4 8 2

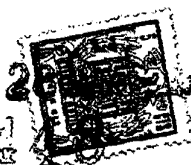
12	id.	id.	ácido amino te reftálico.
13	id.	id.	ácido 5-sulfo- 2-aminobenzoi- co.
14	ácido 1-amino-8-hidroxi- -7((1':5':7'-trisulfonaf til-2'-azo)naftaleno-3:6 -disulfónico	id.	id.
15	id.	id.	ácido 4-sulfo- -2-aminobenzoi co.



TABLA 16

- Se añade con agitación una solución de 1,72 - partes de nitrito sódico en 12,5 partes de - agua, a una suspensión de 7,13 partes de ácido
5. 2-naftilamino-1:5-disulfónico en una mezcla de 80 partes de agua y 7,5 partes de una solución acuosa concentrada de ácido clorhídrico, manteniéndose la temperatura de la mezcla entre 0° y 5°C, por enfriamiento externo. La mezcla se
10. agita durante 10 minutos, se añade bicarbonato sódico hasta que el pH de la mezcla es 7, y la mezcla que contiene el diazo-compuesto se añade a continuación a una solución de 19,2 partes de la sal tetrasódica del compuesto obtenido -
15. condensando una proporción molecular de cloruro cianúrico con una proporción molecular de ácido 1-amino-8-naftol-4:6-disulfónico, y una proporción molecular de ácido 4-sulfo-2-aminobenzoico. La mezcla se agita de 0° a 5°C durante
20. 18 horas, manteniéndose el pH en 7 por la adición de carbonato sódico. Se añaden 70 partes - de cloruro sódico y el producto que se precipita, se separa por filtración y luego se seca.

25. Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos en combinación con un tratamiento con un agente fijador de ácidos, el tinte - así obtenido proporciona tonalidades azul-rojizas, idénticas a las obtenidas con el tinte del ejemplo 4.



EJEMPLO 17

2804

- Se añade con agitación una solución de 19 partes de la sal disódica de ácido 2-(4':6-dicloro-s-triazinil-2'-amino)-5-sulfobenzoico en -
5. 300 partes de agua y 50 partes de acetona, a una solución de 30,9 partes de la sal trisódica del ácido 1-amino-8-hidroxi-2':7-azonaftaleno-1':3:6-trisulfónico en 250 partes de agua, y la mezcla se calienta durante 2,5 horas a una temperatura comprendida entre 40°C y 45°C, manteniéndose el pH en 7, por la adición de solución acuosa de carbonato sódico al 10%. Se añaden -
10. luego 100 partes de cloruro sódico a la mezcla, y el producto que precipita se separa por filtración y luego se seca. El tinte así obtenido
15. es idéntico al del ejemplo 1.

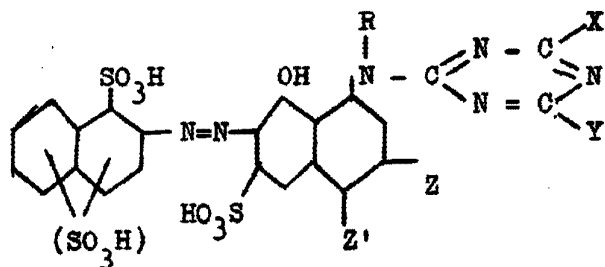
N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del Invento, así como la manera de realizarlo -
20. en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una -
25. solicitud de patente presentada en Inglaterra, con fecha 28 de Mayo de 1962, bajo el nº 20371/62, acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor
30. y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de -

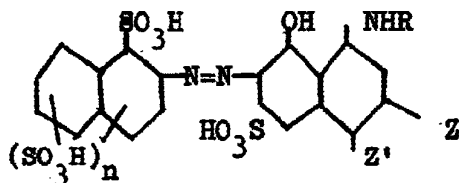


de Invención por 20 años en España "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NUEVOS TINTES MONCAZOICOS"; caracterizandose por lo siguiente:

5. 1ª.- "Procedimiento de obtención de nuevos tintes moncazoicos" de fórmula general



10. en la que representan: R, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, sustituido o no, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; X, un átomo de cloro o de bromo; Y, un grupo o-carboxi-fenilamino que contiene un segundo grupo ácido carboxílico, o un grupo ácido sulfónico; de Z y Z', uno representa un átomo de hidrógeno y el otro un grupo ácido sulfúrico, y n representa 0, 1 o 2, caracterizado por condensarse 1 mol. de cloruro cianúrico o bromuro cianúrico con 1 mol de un compuesto aminoazoico de fórmula
- 25.

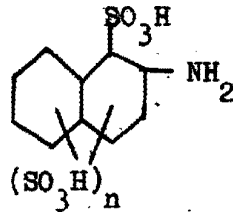


en la que R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, sustituido o no, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; Z y Z', uno repre

28
208448

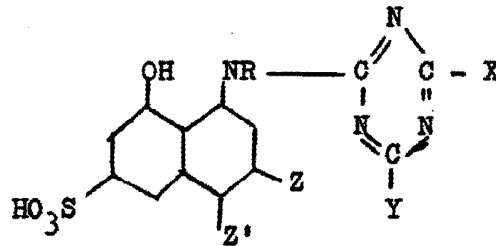
senta un átomo de hidrógeno, y el otro un grupo ácido sulfónico y n representa 0, 1 o 2, y un mol. de un ácido antranílico que contiene un segundo grupo ácido carboxílico, o un grupo ácido sulfónico, o por diazotización de una amina de fórmula

5.



en la que n representa 0, 1 o 2, y acoplando - el compuesto de diazonio así formado con 1 mol. de un compuesto de acoplamiento de fórmula

10.



en la que R representa un grupo alkilo sustituido o no, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; de Z y Z' uno representa un átomo de hidrógeno y el otro un grupo ácido sulfónico; X representa un átomo de cloro o de bromo e Y representa un grupo o-carboxianilino que contiene un segundo grupo ácido carboxílico o un grupo ácido sulfónico.

15.

2ª.- "Procedimiento de obtención de - nuevos tintes monoazoicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

20.



288448

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 MAY. 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES - LIMITED.

J. GONZÁLEZ ALEJO Y MODESTO