

7 JUL 1964

P.- 26.311

"E. 182"



297127

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 2 de marzo de 1964, con el número 297.127

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI ACNA S.p.A. entidad italiana, establecida en 1-2 Largo Guido Donegani, Milán, Italia por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COLORANTES DE TRIAZINA REACTIVOS"

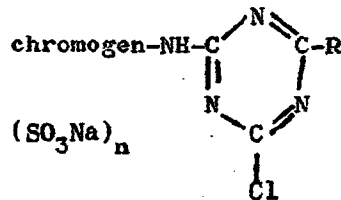
La presente invención se refiere a una nueva clase de colorantes de triacina particularmente adecuados para obtener tonos resistentes a los tratamientos en húmedo. Un objeto más de la presente invención es un procedimiento para teñir materiales, particularmente materiales celulósicos, con baños que contienen un colorante que pertenece a la clase arriba mencionada.


Es sabido que los colorantes reactivos pertenecen a una clase de colorantes capaces de formar con la fibra durante el proceso de teñido, enlaces químicos que permiten obtener tonos particularmente resistentes a los tratamientos en húmedo.



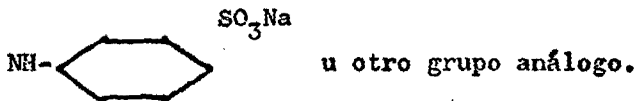
Entre las clases conocidas de colorantes que tienen grupos reactivos, es particularmente adecuada la de los derivados de cloruro de cianurilo que tienen la fórmula general (I)

5



en la cual n es, generalmente, 2 o 3 y R = NH₂, NH-,

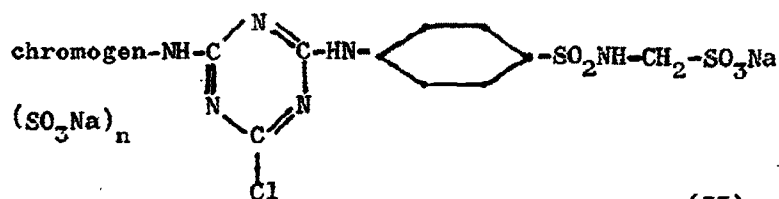
10



Dichos colorantes reaccionan con la fibra y, particularmente, con las fibras celulósicas, por medio del átomo de cloro unido al núcleo de cianurilo. Con el fin de obtener tonos que tengan buena resistencia, es necesario que dichos colorantes contengan diversos grupos solubilizantes que disminuyen su afinidad (generalmente grupos sulfónicos) de tal manera que permiten una eliminación completa desde la fibra de aquellas fracciones de colorantes que, en lugar de reaccionar, experimentan hidrólisis y, por lo tanto, tiñen como un colorante directo.

La solicitante ha descubierto ahora sorprendentemente, que se obtienen resultados particularmente satisfactorios con colorantes derivados del cloruro de cianurilo capaces de perder un grupo solubilizante durante o después de la fijación química sobre la fibra, comprendidos en la fórmula general (II)

30



(II)
297127



en la cual $n = 2$ ó 3 , siendo el grupo $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ un grupo alifático solubilizante.

Las ventajas presentadas por los colorantes objeto de la presente invención con respecto a los comprendidos en la fórmula general I, son:

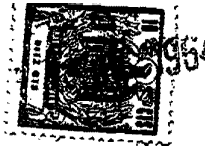
- solubilidad mejorada durante la aplicación, haciéndose evidente también dicha solubilidad mejorada y afinidad inferior frente a la celulosa, mediante cromatografías ascendentes sobre papel y revelado por agua, en las cuales se observa que las manchas de colorantes (II) tienen un R_f más elevado que las de los colorantes (I);
- resistencias ligeramente mejores frente a los tratamientos en húmedo con fenilsulfonato en el núcleo (el grupo solubilizante omega-metanosulfonado es hidrolizado durante la aplicación). El teñido de materiales, en particular de materiales celulósicos, con los colorantes objeto de la presente invención, se realiza de acuerdo con la técnica conocida.

Los siguientes ejemplos tratan de ilustrar la invención sin limitarla (las partes son en peso, a excepción de cuando se indica de otro modo).

EJEMPLO 1

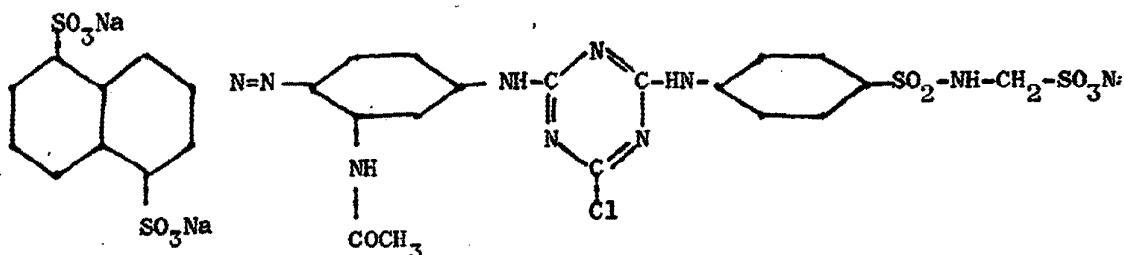
Se añaden gota a gota sobre 30 partes de hielo y 20 partes de agua, 4,62 partes (0,025 mol g) de cloruro de cianurilo en 25 partes de acetona; al cabo de 3 a 5 minutos de agitación y manteniendo la temperatura por debajo de los $2-3^{\circ}\text{C}$ por medio de adiciones adecuadas de hielo finamente triturado, se introduce la solución, a un pH de 7, de 6,65 partes (0,025 mol g) de ácido para-amino-bencenosulfamido-omega-metanosulfónico (preparado de acuerdo con Bios 766, pág. 147-150) en 100 partes de agua fría y 2 partes de carbonato sódico, en 15 a 20 minutos y, mediante goteo gradual de 12 a 13 partes en volumen de solución acuosa que tiene una concentración de 10% peso/volumen de carbonato sódico, se mantiene constantemente el pH de la suspensión lechosa entre 5,0 y 5,5. Al cabo de 1-1,5 horas de agi-

297127



tación a 0,39C, estando el pH definitivamente estabilizado, se cargan en la solución anterior 11,6 partes (0,25 mol g) de compuesto monoazo (preparado por copulación, en medio de acetato, del compuesto diazo de 1 mol g de ácido 2-amino-4,8-naftaleno-disulfónico con 1 mol g de meta-amino-acetanilida y aislamiento a un pH de 3,0-3,5) previamente solubilizado a un pH 7 con 200 partes de agua y 2 partes de carbonato sódico. Se calienta el conjunto hasta unos 409C y, tan pronto como se ha alcanzado esta temperatura, se obtiene una solución que tiene color naranja intenso; al cabo de 3-3,5 horas de agitación a unos 409C, durante la cual se mantiene constantemente el pH a 6,0 y 6,5 mediante goteo gradual de 10 a 12 partes en volumen de solución acuosa que tiene una concentración de 10% peso/volumen de carbonato sódico, se obtiene la estabilización definitiva del pH. El colorante

15



20

se precipita seguidamente, por salificación, se filtra bajo vacío, dejándolo tan seco como sea posible y, finalmente, se seca en una estufa a unos 35-409C durante 24 horas.

25

Disuelto en agua proporciona una solución amarilloraranja y tiñe el algodón con un tono amarillo que tiene buenas resistencias después de termofijación alcalina.

Se obtiene, el mismo colorante realizando la condensación del ejemplo anterior en el sentido opuesto, es decir condensando con el cloruro de cianurilo, primeramente, el compuesto monoazo y, seguidamente, el ácido para-amino-bencenosulfamido-omega-metanosulfónico.

30

EJEMPLO 2

297127

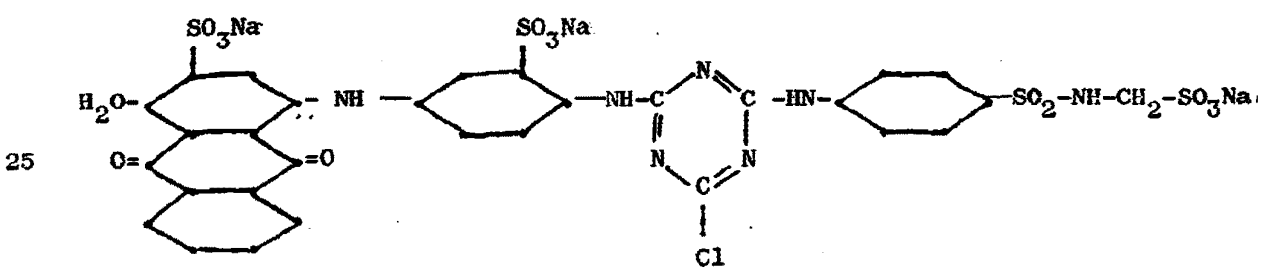
Se añaden gota a gota sobre 30 partes de hielo y 20 partes de agua, 4,62 partes (0,025 mol g) de cloruro de cianurilo en 25 partes de acetona; mientras se mantiene la temperatura por debajo de los 2 a 30C, se carga en la solución anterior, en el espacio de 15 a 20 minutos, la solución de 6,65 partes (0,025 mol g) de ácido para-amino-bencenosulfamido-
 5 omega-metanosulfónico en 100 partes de agua fría y 2 partes de carbonato sódico, que tiene un pH de 7.

Al cabo de 1-1,5 horas de agitación a 0,30C, durante la cual el pH se mantiene constantemente entre 5,0 y 5,5 mediante la adición de 12
 10 a 13 partes en volumen de una solución que tiene una concentración de 10% en peso/volumen de carbonato sódico, se obtiene la estabilización del pH.

Seguidamente, se cargan en la solución anterior, 12,2 partes (0,025 mol g) de ácido 1-amino-4-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-antraquinona-
 2-sulfónico, disueltas previamente, a un pH de 7, con 200 partes de agua
 15 y 3 partes de carbonato sódico.

El conjunto se calienta a unos 400C y, después de 2 a 2,5 horas de agitación a esta temperatura, durante la cual se mantiene siempre el pH de la solución entre 6,0 y 6,5 mediante la adición gradual de 11 a 12 partes en volumen de una solución que tiene una concentración del 10% en
 20 peso/volumen de carbonato sódico, se obtiene la estabilización del pH.

El colorante



se precipita, seguidamente, por salificación, se filtra bajo vacío, deján-
 dolo tan seco como sea posible y, finalmente, se seca en una estufa a unos
 30 35-400C, durante 24 horas.

297127



Disuelto en agua proporciona una solución azul y tiñe el algodón con un tono azul que tiene buenas resistencias después de termofijación alcalina.

EJEMPLO 3

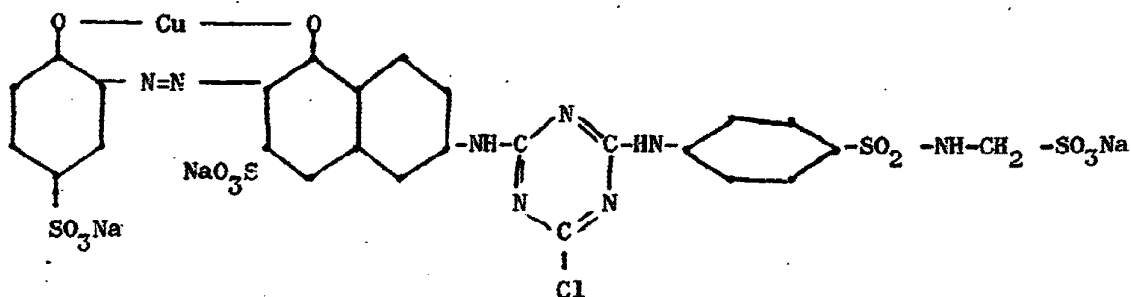
5 Se añaden gota a gota sobre 30 partes de hielo y 20 partes de agua, 4,62 (0,025 mol g) de cloruro de cianurilo en 25 partes de acetona; mientras se mantiene la temperatura por debajo de 2 a 3°C, se carga en la solución anterior, la solución de 6,65 partes (0,025 mol g) de ácido para-amino-bencenosulfamido-omega-metanosulfónico en 100 partes de
10 agua fría y 2 partes de carbonato sódico.

La estabilización del pH se obtiene al cabo de 1-1,5 horas de agitación a 0-3°C, durante la cual se mantiene constantemente el pH de la suspensión entre 5,0 y 5,5 mediante la adición de 12 a 13 partes en volumen de solución que tiene una concentración del 10% en peso/volumen
15 de carbonato sódico.

Seguidamente, se cargan en la solución anterior 13,6 partes (0,025 mol g) de la sal disódica del compuesto monoazo (preparado por copulación en un medio de carbonato, del diazo compuesto de 1 mol g de 2-
hidroxi-5-sulfoanilina con 1 mol g de ácido isogamma, metalizando el com-
20 puesto monoazo con 1 mol g de sulfato de cobre cristalino a 90°C en un medio amoniacal y aislando el derivado de cobre por precipitación con sal a un pH de 6,5), previamente disueltas con 300 partes de agua.

El conjunto se calienta hasta unos 40°C y, después de 3,5 a 4 horas de agitación a esta temperatura, se obtiene la estabilización del
25 pH de la solución, a la cual se han añadido gradualmente 12 a 13 partes en volumen de una solución que tiene una concentración del 10% en peso/volumen de carbonato sódico con el fin de mantener el pH entre 6,0 y 6,5.

Seguidamente, se precipita por salificación el colorante



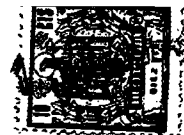
se filtra bajo vacío, dejándolo tan seco como sea posible y, finalmente, se seca en una estufa a unos 35 a 40°C, durante 24 horas.

Disuelto en agua proporciona una solución rojiza y tiñe el algodón con un tono rojizo que tiene buenas resistencias después de termofijación alcalina.

EJEMPLO 4

Se añaden gota a gota sobre 30 partes de hielo y 20 partes de agua, 4,62 partes (0,025 mol g) de cloruro de cianurilo en 25 partes de acetona; al cabo de 3 a 5 minutos de agitación y manteniendo la temperatura por debajo de 2 a 3°C por medio de adiciones adecuadas de hielo, se carga en la solución anterior, en el espacio de 15 a 20 minutos, la solución de 5,98 partes (0,025 mol g) de ácido isogamma en 100 partes de agua y 1,8 partes de carbonato sódico, que tiene un pH de 7. Mediante el goteo gradual de 12 a 13 partes en volumen de una solución que tiene una concentración del 10% en peso/volumen de carbonato sódico, se mantiene el pH constantemente entre 5,5 y 6,0. Al cabo de 1 hora de agitación a 0-3°C, estando el pH definitivamente estabilizado, se carga en la solución anterior la solución de 6,65 (0,025 mol g) de ácido para-amino-bencenosulfamido-omega-metanosulfónico en 70 partes de agua fría y 2 partes de carbonato sódico.

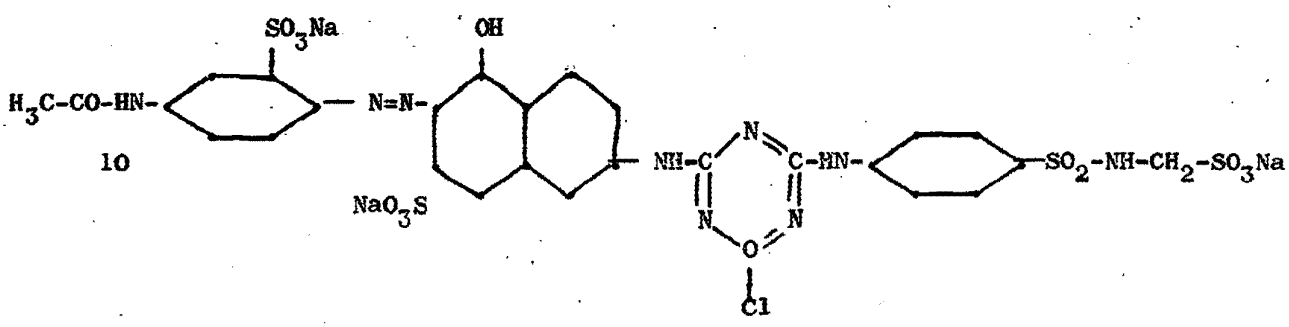
El conjunto se calienta hasta unos 40°C y, manteniendo constante dicha temperatura, se lleva el pH entre 5,0 y 5,5, mediante la adición gradual de 11 a 12 partes en volumen de una solución que tiene una concentración del 10% en peso/volumen de carbonato sódico.



Una vez completada la condensación, se vierte en esta solución, a la cual han sido añadidas previamente 13 partes de bicarbonato sódico a la temperatura ambiente, el diazocompuesto de 5,75 partes (0,025 mol g) de ácido 4-amino-acetanilido-3-sulfónico (preparado de acuerdo con Bios 1548, pág.48).

5

El colorante



10

se precipita seguidamente por salificación, se filtra bajo vacío, dejándolo tan seco como sea posible y, finalmente, se seca en una estufa a unos 35 a 40°C, durante 24 horas.

15

Disuelto en agua proporciona una solución escarlata y tiñe el algodón con un tono escarlata que tiene buenas resistencias después de termofijación alcalina.

20

El mismo colorante se obtiene realizando la condensación del ejemplo anterior en el sentido opuesto, es decir, condensando con el cloruro de cianurilo primeramente el ácido para-amino-bencenosulfamido-omega-metanosulfónico y, seguidamente, el ácido isogamma.

EJEMPLO 5

25

Sobre 30 partes de hielo y 20 partes de agua, se añaden gota a gota, 4,62 partes (0,025 mol g) de cloruro de cianurilo en 25 partes de acetona; mientras se mantiene la temperatura por debajo de 2 a 3°C, se carga en la solución anterior, en el espacio de 15 a 20 minutos, la solución de 6,65 partes (0,025 mol g) de ácido para-amino-bencenosulfamido-

30

207127



se precipita seguidamente por completo mediante salificación, se filtra bajo vacío, dejándolo tan seco como sea posible y, finalmente, se seca en una estufa a unos 35-40°C, durante 24 horas.

5 Disuelto en agua proporciona una solución amarillo limón y tiñe el algodón con un tono amarillo que tiene buenas resistencias después de termofijación alcalina.

El mismo colorante se obtiene realizando la condensación del ejemplo anterior en el sentido opuesto, es decir, condensando con el cloruro de cianurilo primeramente la 3-amino-4-sulfoanilina y, seguidamente,
10 el ácido para-amino-bencenosulfamido-omega-metanosulfónico.

EJEMPLO 6

Sobre 30 partes de hielo y 20 partes de agua se añaden, gota a gota, 4,62 partes (0,025 mol g) de cloruro de cianurilo en 25 partes de acetona; mientras se mantiene la temperatura por debajo de 2 a 3°C, se
15 carga en la solución anterior, en el espacio de 15 a 20 minutos, la solución de 6,65 partes (0,025 mol g) de ácido para-amino-bencenosulfamido-omega-metanosulfónico en 100 partes de agua fría y 2 partes de carbonato sódico, que tiene un pH de 7.

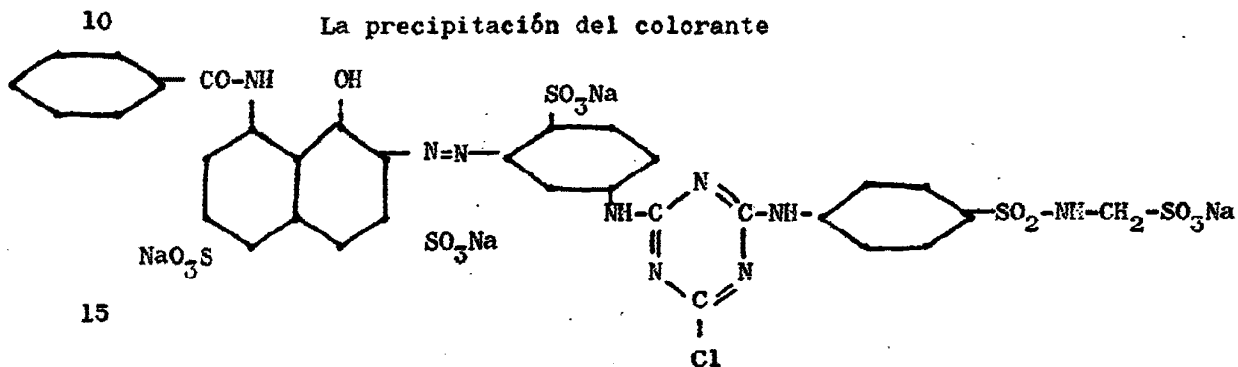
Al cabo de 1-1,5 horas de agitación a 0-3°C, durante la cual se
20 mantiene constantemente el pH entre 5,0 y 5,5 mediante la adición de 12 partes en volumen de una solución que tiene una concentración del 10% en peso/volumen de carbonato sódico, se obtiene la estabilización del pH.

Seguidamente, se cargan en la solución anterior 4,7 partes (0,025 mol g) de 3-amino-4-sulfo-anilina, previamente disueltas en 50 partes
25 de agua, y se calienta el conjunto hasta unos 40°C. Al cabo de 1-1,5 horas de agitación a esta temperatura y manteniendo siempre el pH de la solución entre 6,0 y 6,5 por medio de la adición gradual de 12 a 13 partes en volumen de una solución que tiene una concentración del 10% en peso/volumen de carbonato sódico, se obtiene la estabilización del pH.

30 Seguidamente, se enfría la solución hasta 0-3°C, se le añaden



primeramente 1,72 partes (0,025 mol g) de nitrito sódico) en forma de una solución que tiene una concentración del 30% en peso/volumen) y, seguidamente; 5,85 partes de ácido clorhídrico de 21º Bé, y, después de 20 minutos de agitación a 0-5º C, se añade gota a gota, lentamente, en una solución de 10,6 partes de ácido N-benzoil-H en 100 partes de agua y 5 partes en volumen de una solución que tiene una concentración del 10% en peso/volumen de carbonato sódico, mantenida a la temperatura ambiente, a la cual han sido añadidas 13 partes de acetato sódico cristalino, inmediatamente antes de la adición del diazocompuesto.



se completa mediante salificación; seguidamente, se filtra bajo vacío, se le deja tan seco como sea posible, después de lo cual se seca en una estufa a unos 35-40º C, durante 24 horas.

Disuelto en agua proporciona una solución rojo azulada y tiñe el algodón con un tono rojo que tiene buenas resistencias después de termofijación alcalina.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Italia el 4 de marzo de 1963 bajo el número 4.651/63, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

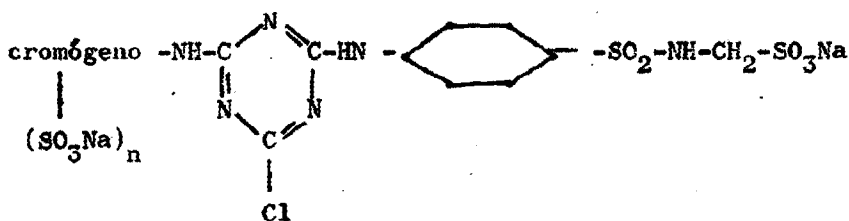
287127



- N O T A -

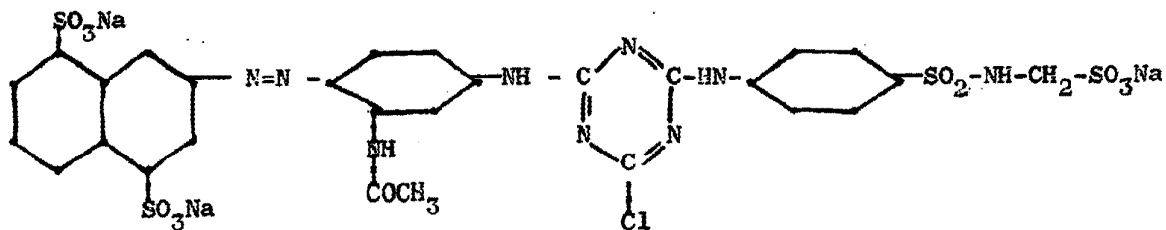
5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de colorantes de tria-
cina reactivos, caracterizadas por el hecho de que los mismos se hallan
10 comprendidos en la fórmula general:



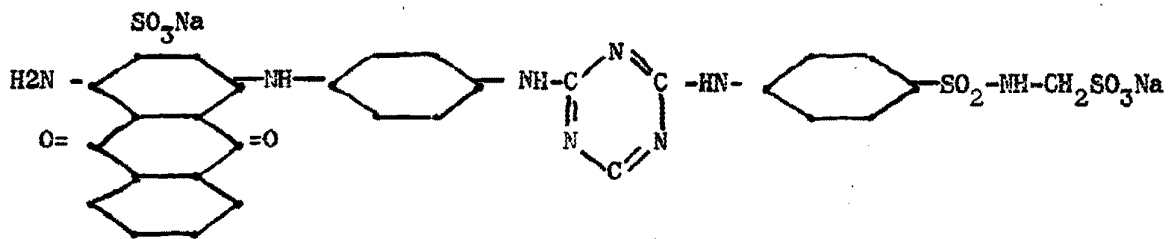
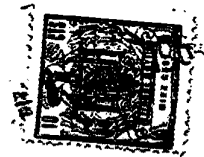
en la cual $n = 2 \text{ ó } 3$, siendo el grupo $-CH_2SO_3Na$ un grupo solubilizante alifático.

2.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque
20 dichos colorantes tienen la estructura

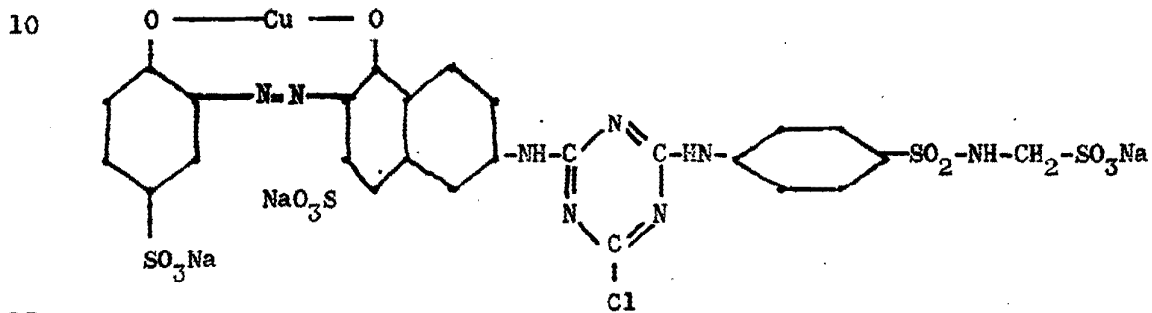


3.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque
dichos colorantes tienen la estructura

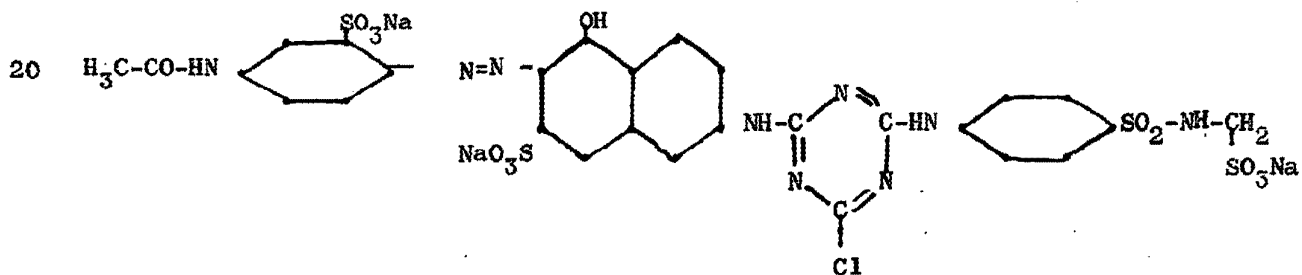
297127



4.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque dichos colorantes tienen la estructura

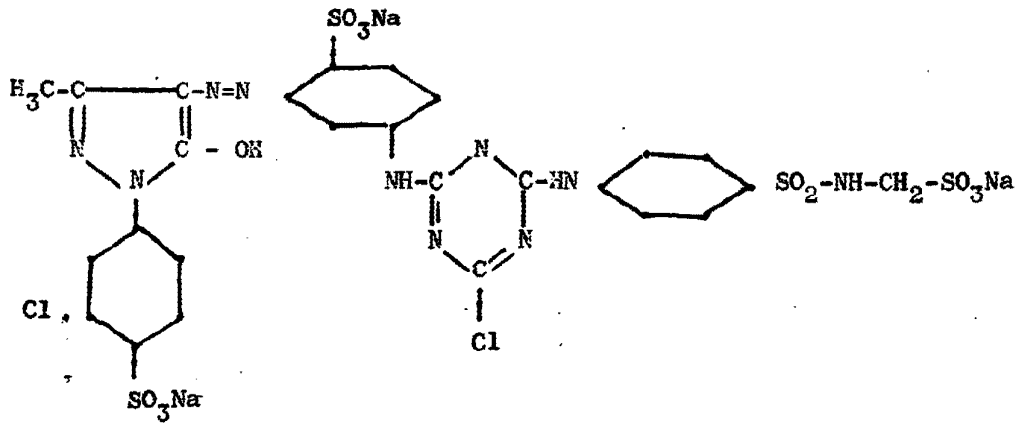


5.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque dichos colorantes tienen la estructura

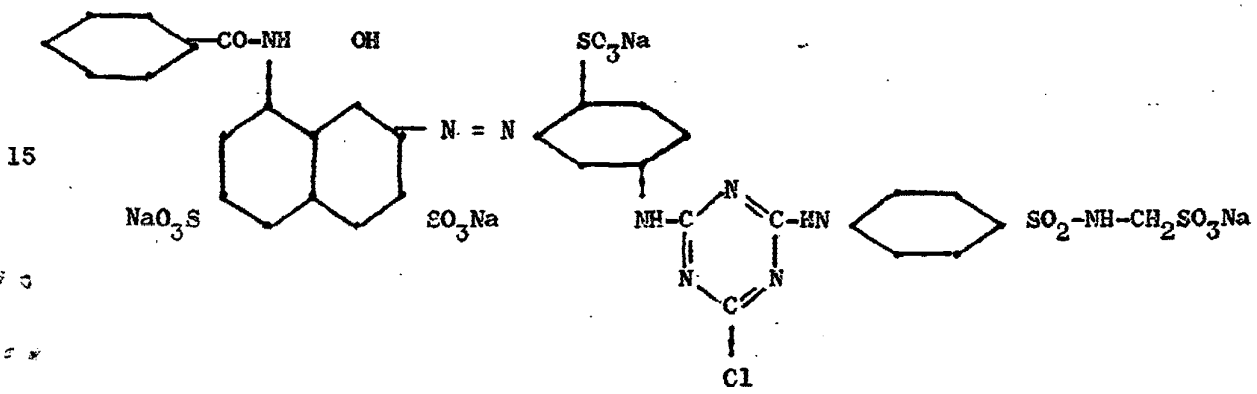


6.- Mejoras de acuerdo con el punto.1, caracterizadas porque dichos colorantes tienen la estructura

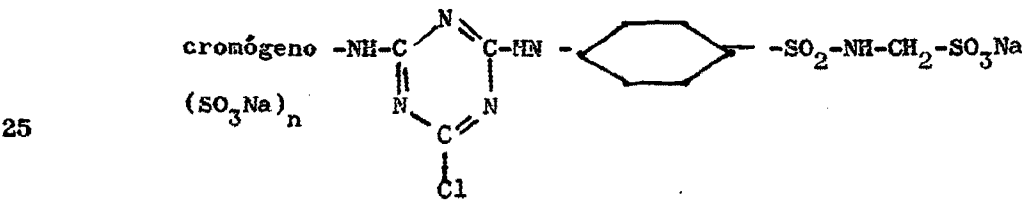
297127



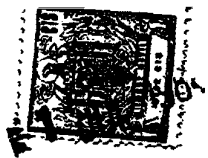
10 7.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque dichos colorantes tienen la estructura



20 8.- Mejoras introducidas en la preparación de baños de teñido caracterizados por el hecho de que contienen uno de los colorantes que tienen la formula:



297127



9.- Procedimiento de teñido, realizado por medio de un baño de acuerdo con el punto 8.

10.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COLORANTES DE TRIAZINA REACTIVOS

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

1 JUL 1964

P. A.

Alberto de Alarcón
Per Ponce
[Handwritten signature]

297127