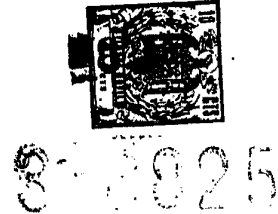


PATENTE DE INVENCION

=====

I.C.I. Case No. D.18023

328825



*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE TINTES AZOICOS REACTIVOS"

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1. Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a nuevos tintes azoicos reactivos, solubles en agua, a los métodos de preparación de los mismos y al empleo de dichos tintes para la coloración de materiales textiles.

5. Es conocido el empleo de tintes que con-



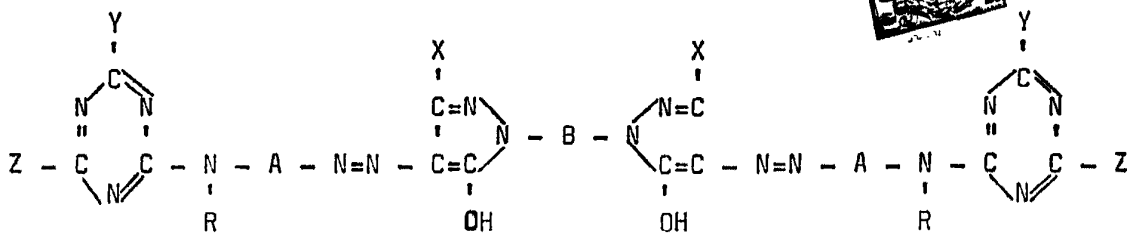
tengan grupos halógeno-s-triazina con objeto de colorear fibras que contengan grupos hidroxilo, especialmente materiales celulósicos tales como algodón y rayón viscosa.

5. Estos tintes se fijan fácilmente sobre dichos materiales con buena resistencia a los tratamientos en húmedo, dado que el grupo halógeno-s-triazina puede reaccionar con grupos hidroxilo de la molécula de celulosa en presencia de agentes de fijación de ácidos, especialmente a temperaturas elevadas. Para este objeto, los tintes se aplican desde soluciones acuosas o pastas acuosas de estampado y, a causa de una reacción secundaria en la que el grupo halógeno-s-triazina reacciona con agua en lugar de la molécula de celulosa, una parte considerable del tinte no se fija en la fibra.
- 10.
- 15.

- Consiguientemente, ha de utilizarse un exceso de tinte y las tinciones o estampados pueden lavarse por completo con solución jabonosa en ebullición, para eliminar el tinte no reaccionado. El desperdicio de tinte y el procedimiento complementario hacen que el proceso de teñido o de estampado sea mas costoso, especialmente cuando se precisan tonalidades oscuras.
- 20.

- Este invento se refiere a la producción de tintes reactivos halógeno-s-triazina solubles en agua, dotados de una fijación notablemente elevada sobre las fibras, y para los cuales los tratamientos de lavado pueden reducirse de modo considerable.
- 25.

- Los nuevos tintes del invento están representados por la fórmula:
- 30.



5. en la que B representa un radical aromático carbocíclico, divalente; cada A representa un radical divalente, benceno o naftaleno que puede contener sustituyentes; cada X representa un grupo metilo, carboxilo o carboalcoxi inferior; cada R representa hidrógeno o un grupo alquilo inferior; cada Y representa cloro o bromo, y cada Z representa un átomo de cloro o de bromo o un grupo amino o alcoxi y los complejos 1:1-cobre de estos tintes.
10. Como ejemplos de radicales representados por B en la fórmula anterior, pueden mencionarse 2,2"-disulfo-4,4'-difenileno, 4,4'-difenileno, 1,3 y 1,4-fenileno, 3,3'-dicloro-4,4'-difenileno, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilometano y 2,2'-disulfo-4,4'-difenilenoetileno.
15. Como ejemplos de radicales representados por A en la fórmula anterior, pueden mencionarse sulfo-1,3-fenileno, carboxi-1,4-fenileno, sulfo-1,4-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 4,8-disulfo-2,6-naftileno, cloro-1,4-fenileno, metoxi-1,4-fenileno y carboxi-1,3-fenileno.
20. Como ejemplos de grupos amina substituidos representados por Z pueden mencionarse grupos anilino, mas especialmente grupos mono- y di-sulfoanilino, por ejemplo 3,5-disulfoanilino-, 2,5-disulfoanilino-, 2-, 3- y 4-sulfoanilino- y 4,5-disulfo-2-metilanilino.
25. Los tintes preferidos son aquellos en los que
- 30.



B representa 2,2'-disulfo-4,4'-difenileno, X representa un grupo CO<sub>2</sub>H, A es un sulfofenileno, especialmente 2-sulfo-1,4-fenileno, y Z representa un grupo disulfoanilino, dado que dichos tintes pueden prepararse para proporcionar estampados de tonalidades muy profundas, manteniendo sin embargo todavía una elevada eficiencia de reacción.

5.

La denominación "inferior" utilizada en conexión con los grupos alquilo o alcoxi, se refiere a grupos de esta naturaleza que tengan como máximo 4 átomos de carbono.

10.

Los nuevos tintes pueden obtenerse combinando entre sí, por condensación y acoplamiento del modo corriente, (1) un componente bis-pirazolona de acoplamiento que tenga los átomos de nitrógeno en las posiciones 1

15.

de los anillos pirazol enlazados a través de un radical aromático, (2) un componente diazoico de la serie bencénica o naftalénica que tenga, además del grupo amina diazotizable, un grupo amino o amino monosustituido, o grupo convertible en un grupo amino o amino monosustituido unido al núcleo, y (3) bien (a) un compuesto s-triazina que tenga 2 átomos de cloro o de bromo y además un tercer átomo de cloro o de bromo o un grupo amino, amino sustituido o alcoxi, o (b) un compuesto s-triazina que con

20.

tenga 3 átomos de cloro o de bromo junto con un compuesto amino o hidroxilo que reaccione con él para sustituir uno de los átomos de halógeno por un grupo amino, amino sustituido o alcoxi. Además, se requiere una etapa de metalización para la producción de los tintes de complejo

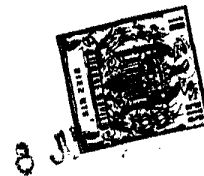
25.

metálico de este invento.

30.

328825

-5-



Las etapas necesarias para fabricar los nuevos tintes, pueden realizarse de distintos modos como se describirá luego haciendo referencia a los métodos preferidos.

5. (A) Dos moles de un componente diazoico de la índole indicada en (2) se diazotizan y se acoplan con el componente de acoplamiento, para obtener un compuesto disazoico que contenga dos grupos amino o amino monosustituido o grupos convertibles en grupos amino o amino monosustituido, por ejemplo por hidrólisis o reducción.
10. En el último caso, el compuesto disazo se somete luego a una reducción o a una etapa de hidrólisis, para formar los grupos amino o amino monosustituidos necesarios para permitir la condensación. Para formar el nuevo tinte, el
15. compuesto disazo así obtenido se condensa a continuación con un compuesto s-triazina de la índole mencionada en 3(a) anteriormente, o se condensa primero con un compuesto de s-triazina y el producto resultante con un compuesto amínico o hidroxílico de las clases mencionadas antes
20. en 3(b).
- (B) Un componente diazoico de la índole mencionada en (2) anteriormente, con un grupo amino o amino monosustituido, se condensa con un compuesto s-triazina de la clase mencionada en 3(a) anterior, o se condensa primero con un compuesto s-triazina, y el producto resultante con un compuesto amino o hidroxilo de la clase indicada en 3(b) anterior. Dos moles del compuesto resultante así obtenido, se diazotizan a continuación y se acoplan
25. con el componente de acoplamiento.
30. (C) Un componente diazoico de la clase indicada





Los nuevos tintes pueden usarse para teñir o estampar una gran variedad de materiales textiles. Son especialmente valiosos para usarse como tintes reactivos para celulosa, con la que, en presencia de agentes de trabazón de ácidos, pueden reaccionar con un grado elevado de eficiencia.

Este invento se aclara, sin limitarse en modo alguno, por los ejemplos siguientes en los que las partes son ponderales.

10. EJEMPLO 1-Una solución acuosa neutra de 28,8 partes de ácido 5-acetilamino-2-aminobenzoico en 1000 partes de agua, se enfría por debajo de 10°C y se agrega una solución de 14 partes de nitrito sódico en 100
15. partes de agua, seguida por 60 partes de ácido clorhídrico concentrado (densidad 1,18) y 40 partes de hielo. Después de agitar durante 30 minutos a 5-10°C, se elimina el exceso de ácido nitroso por la adición de solución de ácido sulfámico, y la mezcla se añade durante
20. 30 minutos a una solución neutra de 50,6 partes de ácido 4:4 -bis-(3"-metil-5"-pirazolón-1"-il)difenil-2:2 -disulfónico en 1600 partes de agua. El pH se conserva en 7-8 por la adición simultánea de líquido cáustico. Cuando el acoplamiento es completo, se añaden 100 partes
25. de sal y el precipitado se separa por filtración. La torata del filtro se agita a 100°C en 2000 partes de hidróxido sódico 2N, durante 2 horas. Después de enfriar y neutralizar, el producto se separa por filtración y se seca. Una suspensión que contenga 24,2 partes de este
30. producto en 1500 partes de agua, se agita a 60-65°C, el



- pH se ajusta a 6,0-6,5 por la adición de ácido acético glacial, y se añade una solución de 4,2 partes de sulfato de cobre hidratado en 130 partes de agua. La mezcla se agita a 60-65°C durante 1 hora y luego, a la
5. temperatura ambiente, durante 18 horas. El producto se separa por filtración, se lava con agua y se seca.

- Una solución neutra de 5,1 partes de ácido anilino-3:5-disulfónico en 30 partes de agua se añade a una suspensión de 4,1 partes de cloruro cianúrico en acetona(15 partes) y agua (50 partes) durante 15 minutos a 0-5°C. La mezcla se agita durante 45 minutos a 0,5°C, luego se neutraliza, se filtra y se añade a una suspensión neutra de 9,33 partes del complejo de cobre anterior, en 1500 partes de agua. La mezcla se agita a
10. 35-40°C, manteniendo el pH en 6-7 por la adición de solución de sosa caustica 2N. Se añaden 50 partes de sal y el tinte se aísla por filtración, se lava con salmuera el 10% y se seca en aire para proporcionar un tinte que da tonalidad naranja.
- 15.

20. EJEMPLO 2-Una solución neutra de 23 partes de ácido 4-acetilaminoanilino-2-sulfónico, que contiene 7 partes de nitrito sódico, se añade, durante 30 minutos a una mezcla agitada de 30 partes de ácido clorhídrico y 100 partes de agua helada a 0-5°C. La mezcla se
25. agita a esta temperatura durante 15 minutos y el exceso de ácido nitroso se destruye por la adición de ácido sulfúrico acuoso. La suspensión diazoica se añade a continuación, durante 10 minutos, a una solución neutra de 28,3 partes de ácido 4:4 -bis(3"-carboxi-5"-pirazolon-1"11) difenil-2:2 -disulfónico en 200 partes de agua,
- 30.



manteniendo la temperatura por debajo de  $10^{\circ}\text{C}$  y un pH de 7,5 por la adición simultánea de solución acuosa de carbonato sódico. Cuando el acoplamiento es completo, el producto se separa por filtración y se lava con salmuera. Este sólido se agita entonces en 400 partes de hidróxido sódico  $2\text{N}$  bajo reflujo, durante 2 horas. La solución enfriada se neutraliza a continuación.

- 5.
10. Una solución neutra de 25,3 partes de ácido anilina-3:5-disulfónico en agua, se añade durante 15 minutos a una suspensión de 18,5 partes de cloruro cianúrico en 100 partes de acetona y 300 partes de agua helada a  $0-5^{\circ}\text{C}$ , manteniendo un pH de 6,5 por la simultánea adición de solución  $2\text{N}$  de carbonato sódico. Cuando el pH permanece constante, la agitación se continúa durante otros 30 minutos, y la solución se filtra a continuación. La solución neutralizada obtenida tal como se describe en el párrafo I, se añade a la solución filtrada, durante 15 minutos a  $10^{\circ}\text{C}$ , manteniendo un pH de 6 a 6,5 por adición de carbonato sódico  $2\text{N}$ . La mezcla se calienta luego a  $35^{\circ}\text{C}$ . y se agita durante 2 horas, mientras se mantiene un pH de 6,5-7. La solución se trata a continuación con cloruro potásico, para precipitar el producto que luego se separa por filtración,
- 15.
- 20.
25. se lava con solución de cloruro potásico al 20% y se seca al aire. Al aplicarse a la celulosa en presencia de un agente de trabazón de ácido, se obtiene un matiz naranja.

30. Si se utilizan los componentes de acoplamiento siguientes, en cantidades equivalentes, en lugar de



las 28,3 partes de ácido 4:4-bis(3"-carboxi-5"-pirazolon-1"-il) difenil-2:2 -disulfónico usado en el Ejemplo anterior, se obtienen tintes de tonalidades análogas.

5. 1:4-bis (3'-metil-5'-pirazolon-1'-il) benceno  
4:4'-bis (3"-metil-5"-pirazolen-1"-il)-3:3'-dimetilfenilo.  
4:4'-bis (3"-metil-5"-pirazolon-1"-il)-3:3'-dicloro difenilo.
10. ácido 4:4'-bis (3"-metil-5"-pirazolon-1"-il) estilbena-2:2'disulfónico.  
ácido 4,4'-bis (3"-metil-5"-pirazolon-1") difenil-2,2'-disulfónico.

15. EJEMPLO 3-Una solución obtenida como se describe en el primer párrafo del Ejemplo 3, se añade a 0-5°C y durante 15 minutos, a una suspensión de 18,5 partes de cloruro cianúrico en 100 partes de acetona y 150 partes de agua helada, manteniendo el pH a 6-7 por la adición de carbonato sódico 2N. La mezcla se agita durante 3 horas a 0-5°C, luego se añade sal y el precipitado se separa por filtración, la torta del filtro se mezcla con 25 partes de una mezcla 1:2 de fosfato disódico y fosfato monopotásico, y se seca. El producto comunica un color naranja a la celulosa, cuando se aplica en la presencia de un agente de trabazón de ácido.
- 20.

25. EJEMPLO 4-Una solución obtenida como se describe en el primer párrafo del Ejemplo 3, se añade a una suspensión de 18,2 partes de 2:4-cloro-6-metoxi-1:3:5-triazina en 100 partes de acetona y 150 partes de agua helada, durante 15 minutos a un pH de 6-7. La mezcla se agita luego a 35°C hasta que la reacción se comple
- 30.

328825



-11-

5. ta, manteniendo el pH a 6-7 por la adición de carbonato sódico 2N. Se agrega sal y el tinte precipitado se separa por filtración y se seca al aire. Cuando se aplica a la celulosa en presencia de un agente de fijación de ácido, se obtienen tonalidades naranja.

EJEMPLO 5-Si en lugar de la suspensión diazoica utilizada en el Ejemplo 3, se usa una solución obtenida como a continuación se describe, se obtiene un tinte.

10. La solución usada en este Ejemplo, se prepara como sigue:

15. Se agita de 0 a 5°C, una solución de 15 partes de 3-acetilaminoanilina en 30 partes de ácido clorhídrico (densidad 1,18) y durante 15 minutos se agrega una solución de 7 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua. La mezcla se agita durante otros 30 minutos y el exceso de ácido nitroso se destruye a continuación por la adición de ácido sulfámico en solución acuosa.

20. EJEMPLO 6-Si las 23 partes de ácido 4-acetilaminoanilina-2-sulfónico utilizadas en el Ejemplo 3 se substituyen por 36 partes de ácido 6-acetilamino-2-naftilamina-4:8-disulfónico, y las 25,3 partes de ácido anilina-3:5-disulfónico se reemplazan por 17,3 partes de ácido metanílico, se obtienen un producto de tonalidad análoga.

25.

-N O T A-

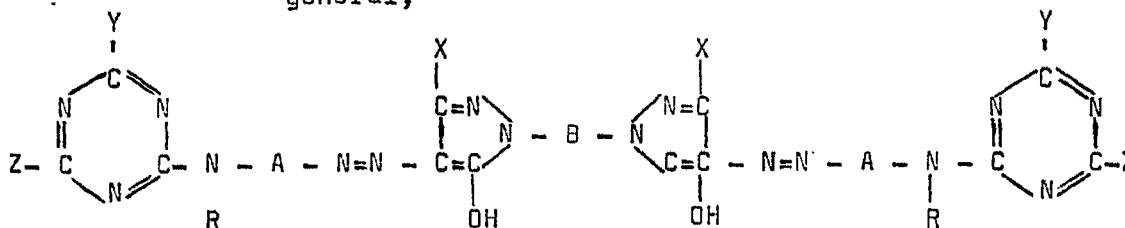
30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle



en cuanto no alteren su principio fundamental; siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE TINTES AZOICOS REACTIVOS", caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento para la fabricación de tintes azoicos reactivos, solubles en agua, de fórmula general,



20. - en la que B representa un radical carboxilico aromático divalente, cada A representa un radical benceno ó naftaleno divalente, que puede contener substituyentes, cada X representa un grupo metilo, carboxilo ó carboalcoxi inferior, cada R representa hidrógeno ó un grupo alquilo inferior, cada Y representa cloro ó bromo, y cada Z representa un átomo de cloro ó bromo, ó un grupo amino o alcoxi substituido y los complejos 1:1 de cobre de estos tintes, caracterizado porque se hacen reaccionar entre sí, un compuesto de la fórmula,

25.

