

347224

PATENTE DE INVENCION 16 NOV 1951



I.C.I. Case Nº D.19509

Div. B.

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
COLORANTES AZOICOS".

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

5. Esta invención se refiere a un procedi-
miento para preparar nuevos colorantes azóicos, más
particularmente colorantes poliazóicos solubles en
agua de la serie triazínica, adecuados para su empleo
como tintes reactivos para materiales textiles de



- celulosa. Ya se han hecho un número de proposiciones anteriores para la fabricación de tintes reactivos solubles en agua para materiales textiles celulósicos, que contienen más de un radical azóico y uno o más radicales cloro-s-triazínicos. Es bien sabido que los tintes que contienen más de un radical azóico son, por lo general, más sustantivos que los colorantes monoazóicos y esta propiedad tiene ciertas desventajas en relación con su empleo como tintes reactivos.
5. En la estampación, por ejemplo, esta sustantividad causa un ensuciamiento de las áreas no estampadas cuando se retira por lavado el tinte sin reaccionar después del proceso de estampación. Al teñir, la mayor sustantividad puede causar dificultades en la igualación, así como ensuciar el material adyacente durante el lavado.
10. 15.

Se ha descubierto ahora que en tales colorantes el empleo como sustituyente en el núcleo s-triazínico de una o-alquilanilina sulfonada suministra unos colorantes de sustantividad más baja que los tintes comparables que tienen un sustituyente sulfoanilina en el núcleo triazínico.

20.

Los colorantes de la presente invención son colorantes azóicos solubles en agua que tienen una pluralidad de radicales azóicos y, como mínimo, un radical 2-cloro-s-triazin-4-ilamino en el que la posición 6 del núcleo triazínico está sustituido por un radical sulfo-2-alquilanilina en el cual el átomo de nitrógeno puede llevar un radical alquilo.

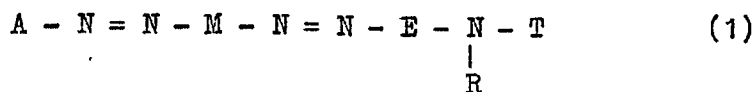
25.

30. Como ejemplos de los sustituyentes de



2-sulfo-2-alquilanilina, se pueden mencionar la 5-sulfo-2-metilanilina, la 3-acetilamino-5-sulfo-2-metilanilina, la 2-metil-5-sulfo-N-etilanilina y la 2-metil-4,5-disulfoanilina.

- 5. Una clase preferente de los nuevos colorantes azóicos son los colorantes y los complejos de metal, especialmente los complejos de cobre, de los colorantes representados por la fórmula:



10.

en la que A significa el radical de un componente diazóico, por ejemplo, de la serie bencénica o naftalénica, preferentemente un radical sulfo- o disulfofenilo o un radical di- o tri-sulfonaftilo, M es un

15.

radical 1,4-arileno, por ejemplo, el radical de una amina aromática primaria de enlace para de la serie bencénica o naftalénica, E es el radical de un componente de copulación, por ejemplo, de la serie pirazolónica, pero más especialmente de la serie naftóli-

20.

ca, R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y T es un radical 2-cloro-s-triazin-4-il en el que la posición 6 del núcleo triazínico está sustituido por un radical sulfo-2-alquilanilina en el cual el átomo de nitrógeno

25.

puede llevar un radical alquilo.

Cuando E en la fórmula (1) representa un residuo pirazolónico, el radical azóico está enlazado a la posición 4 del anillo pirazólico y el grupo -N.R.T. está enlazado preferentemente a un sustituyente cíclico aromático en la posición 1 del anillo

30.

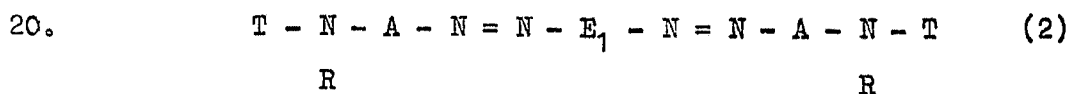


pirazólico, por ejemplo, un radical bencénico, naftalénico o estilbénico.

5. Cuando E en la fórmula (1) representa un resto naftólico, el radical azóico está enlazado, en posición orto, al radical hidroxilo y el grupo -N.R.T. se puede enlazar, por ejemplo, o bien directamente al núcleo naftalénico o a un núcleo bencénico formando parte de un sustituyente de anilina o benzoilamina en el núcleo naftalénico.

10. De especial interés en esta clase son los complejos de cobre de los colorantes, en los cuales A significa un radical mono- o disulfofenilo, E es un radical 3,5-disulfo-1-hidroxi-2,6-naftileno y M es un radical fenileno que lleva un radical hidroxilo en posición orto con relación al radical azóico que enlaza M con E y que puede llevar ulteriores sustituyentes.

15. Una segunda clase preferida de los nuevos colorantes son aquellos representados por la fórmula:



en la que A, R y T tienen los significados indicados anteriormente y E₁ significa el radical de dinaftol o aminonaftol capaz de copular dos veces con los componentes diazóicos, por ejemplo, un radical 1,5-dihidroxi-2,6-naftileno o un radical 1-amino-8-hidroxi-2,7-naftileno.

25. De interés particular en esta clase son los colorantes en los cuales A significa un radical fenileno o sulfofenileno y E₁ es un radical ácido 1-amino-

30.



16 NOV. 1967

-8-hidroxi-2,7-naftilendisulfónico.

- De acuerdo con la invención se prevé un procedimiento para la obtención de los nuevos colorantes azóicos que comprende el diazotar una amina aromática y copular el compuesto diazótico así obtenido con un componente de copulación en el cual, o bien la amina aromática o el componente de copulación o ambos, la amina aromática y el componente de copulación contienen un radical azóico y, o bien la amina aromática o el componente de copulación o ambos, la amina aromática y el componente de copulación contienen un radical 2-cloro-s-triazin-4-ilamino en el que la posición 6 del núcleo triazínico está sustituida por un radical sulfo-2-alquilanilina en el que el átomo de nitrógeno puede llevar un radical alquilo.
- 5.
- 10.
- 15.

- El procedimiento de arriba se puede realizar, por ejemplo, diazotando un compuesto aminoazóico y copulando con un componente de copulación que contiene un radical 2-cloro-s-triazin-4-ilamino de la clase mencionada. Como ejemplos de los compuestos aminoazóicos que se pueden emplear para esta finalidad se pueden mencionar los compuestos de fórmula: $A - N = N - M - NH_2$ en la que A y M tienen los significados anteriormente indicados, por ejemplo, los productos obtenidos por copulación de un compuesto diazótico con una amina p-copuladora de la serie benzenica o naftalénica.
- 20.
- 25.

- Como ejemplos de componentes de copulación que se pueden emplear para esta finalidad se pueden
- 30.



16 NOV. 1944

mencionar los productos de reacción de proporciones equimoleculares de cloruro cianúrico, o-alquilanilinas de la clase aquí descritas y aminonaftoles o aminopirazolonas.

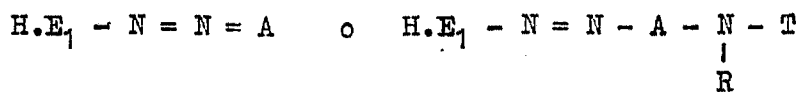
5. El procedimiento anterior se puede realizar alternativamente, por ejemplo, diazotando una amina aromática que contenga un radical 2-cloro-s-triazin-6-ilmino de la clase señalada y copulando con un componente de copulación que contenga un radical azóico y que asimismo puede contener un radical 2-cloro-s-triazin-6-ilmino de la clase señalada.
- 10.

Como ejemplos de las aminas aromáticas que se pueden emplear se pueden mencionar las aminas de fórmula:



en la que A, R y T tienen el significado anteriormente indicado, por ejemplo, los productos de reacción de proporciones equimoleculares de cloruro cianúrico o-alquilanilinas de la clase descrita y arilendiaminas, por ejemplo, los ácidos m- o p-fenilendiamina-sulfónico.

- 20.
- Como ejemplos de componentes de copulación que se pueden emplear se pueden mencionar los componentes de copulación de fórmula:
- 25.



- en las que A, R, T y E₁ tienen los significados antes señalados, por ejemplo, los productos obtenidos tomando un componente de copulación capaz de copular
- 30.



- dos veces con compuestos diazónicos y copular con un mol solamente de un compuesto diazónico bajo condiciones ácidas. Un radical 2-cloro-s-triazin-4-ilamino de la clase señalada se puede introducir en el
5. componente de copulación, copulando con un compuesto diazónico de una amina aromática que contenga un radical nitro, reduciendo, para convertir el nitro en amino, y condensando con un compuesto 2,4-dicloro-s-triazínico que contenga en la posición 6 del núcleo
10. triazínico un radical sulfo-2-alquilanilina, en el cual el átomo de nitrógeno puede llevar un radical alquilo.

- En el procedimiento de la presente invención se puede realizar la diazotación según métodos usuales, pero al copular es preferible mantener el
15. pH del medio de reacción entre 7 y 8 para reducir la posibilidad de una hidrólisis de los átomos de cloro en los radicales cloro-s-triazínicos.

- Los nuevos colorantes azóicos son valiosos
20. para colorear materiales textiles de celulosa, por ejemplo, los materiales textiles que comprenden algodón natural o regenerado. Para colorear tales materiales textiles los nuevos colorantes azóicos se aplican preferentemente mediante un proceso de teñido
25. o estampación sobre el material textil celulósico en conjunción con un tratamiento con un agente aceptor de ácido, por ejemplo, hidróxido sódico, carbonato sódico o bicarbonato sódico, que se puede aplicar al material textil celulósico antes, durante o después
30. de la aplicación del agente durante la etapa de



5. calentamiento. Cuando se aplican así sobre los materiales textiles celulósicos los nuevos colorantes azóicos reaccionan con la celulosa y se pueden vigorizar para dar fuertes tonalidades que tienen muy buena solidez a la luz y a los tratamientos húmedos, especialmente al lavado fuerte.

La invención se ilustra, pero no se limita mediante los ejemplos siguientes, en los cuales las partes y porcentajes son en peso.

10. EJEMPLO 1 -

15. Acido 4-nitroanilina-6-sulfónico diazotado se copula bajo condiciones ácidas con una proporción equimolecular de ácido 1-amino-8-naftol-3:6-disulfónico. El compuesto nitro azóico resultante se reduce al compuesto amino azóico calentando a 40°C durante 1-2 horas con una solución acuosa de sulfuro sódico.

20. Se agrega una solución neutra de 10,5 partes de la sal sódica del ácido 1:3-diaminobenceno-4-sulfónico en 100 partes de agua a una suspensión agitada de 9,25 partes de cloruro cianúrico en 60 partes de agua, 100 partes de agua y 100 partes de hielo. La mezcla se agita durante una hora a unos 0° - 5°C, ajustándose el pH de la mezcla a 6 mediante la adición de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico. Cuando la reacción ha terminado se agrega una solución de 10,5 partes de la sal sódica del ácido 2-aminotolueno-4-sulfónico en 100 partes de agua y la mezcla se agita a 40-45°C, manteniéndose el pH a 7 mediante la adición de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico hasta que la reacción haya terminado. La mezcla se en-
- 25.
- 30.



- fría entonces a 0°C, se agregan 12,5 partes de una solución acuosa 10 N de ácido clorhídrico, seguida de 25 partes de una solución acuosa 2 N de nitrito sódico. Cuando la diazotación esté terminada se
5. agrega la mezcla resultante a una solución de 29,2 partes de 1-amino-2-(4'-amino-6'-sulfofenilazo)-8-naftol-3:6-disulfonato trisódico en 600 partes de agua, previamente preparado. La mezcla se agita a 0-5°C, manteniéndose el pH a 7 mediante la adición
 10. de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico, hasta que la copulación esté terminada. Se agrega una solución neutra de 17,85 partes de la sal sódica de 2:4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfoanilino)-s-triazina (preparado por adición de una solución neutra de 10,45 partes de la sal sódica del ácido
 15. 2-aminotolueno-4-sulfónico en 125 partes de agua a una suspensión agitada de 9,25 partes de cloruro cianúrico en 60 partes de acetona, 50 partes de agua y 50 partes de hielo, con agitación de la mezcla durante una hora entre 0° y 5°C, manteniéndose el pH de la mezcla entre 6 y 7 mediante adición de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico), en 200 partes de agua y la mezcla se agita a 40-45°C, manteniéndose el pH en 7 mediante la adición de una
 25. solución acuosa al 10% de carbonato sódico hasta que la reacción haya terminado. El colorante azul-verdoso se precipita por adición de cloruro sódico, se separa por filtración y se seca. El colorante, así obtenido, contiene dos átomos de cloro por
 30. molécula.



16 NOV. 1937

EJEMPLO 2 -

5. Una solución de 13,3 partes de 3- $\sqrt{2}$ '-cloro-4'-(2"-metil-5"-sulfoanilino)-1':3':5'-triazin-6'-ilamino-7'-anilin-6-sulfonato disódico (preparado, según se describe en el ejemplo 1) en 200 partes de agua se agita a 0 - 5°C. Se agregan 6,25 partes de una solución acuosa al 10% de ácido clorhídrico seguido de 12,5 partes de una solución acuosa 2 N de nitrito sódico. Cuando ha terminado la diazotación
10. se agrega la mezcla resultante a una solución de 15,35 partes de 1-amino-2(3'-nitro-6'-sulfofenilazo)-8-naftol-3:6-disulfonato trisódico en 300 partes de agua. La mezcla se agita a 0 - 5°C, manteniéndose el pH en 7 mediante la adición de una solución acuosa
15. al 10% de carbonato sódico hasta que la copulación haya terminado. El colorante azul verdoso se precipita mediante adición de cloruro sódico, se separa por filtración y se seca. El colorante obtenido contiene un átomo de cloro por molécula.

20. EJEMPLO 3 -

25. Una solución de 4,9 partes de anilina-4-sulfonato sódico en 75 partes de agua se agita a 0-5°C, se agregan 6,3 partes de una solución acuosa 10 N de ácido clorhídrico, seguido de 12,5 partes de una solución acuosa 2 N de nitrito sódico. La mezcla se agita a 0 - 5°C hasta terminar la diazotización.

30. Una solución neutra de 9 partes de la sal sódica de 2:4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfoanilino)-s-triazina (preparada según se ha descrito en el



- ejemplo 1) en 100 partes de agua se agrega a una solución neutra de 14,6 partes de la 1-amino-2-(4'-amino-6'-sulfofenilazo)-8-naftol-3:6-disulfonato trisódico en 250 partes de agua. La mezcla se
5. agita a 40 - 45°C manteniéndose el pH en 7 mediante la adición de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico hasta que la reacción haya terminado. La solución se enfría a 0-5°C y se agrega el ácido anilina-4-sulfónico diazotado previamente preparado.
10. La mezcla se agita a 0 - 5°C manteniéndose el pH a 7 mediante adición de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico hasta que la copulación esté terminada. El colorante azul verdoso se precipita mediante adición de cloruro sódico, se separa por
15. filtración y se seca. El colorante obtenido contiene un átomo de cloro hidrolizable por molécula.

EJEMPLO 4 -

- Si en el ejemplo 3 la sal diazónica obtenida de 4,9 partes de ácido anilina-4-sulfónico se
20. sustituye por la sal diazónica obtenida de 8,95 partes del 3-(2':4'-dicloro-1':3':5'-triazin-6'-ilamino)-anilin-6-sulfonato sódico, se obtiene un colorante azul verdoso que contiene tres átomos de cloro hidrolizable por molécula.

25.

- N O T A -

- 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
- 30.



16 NOV. 1967

- fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente, presentada en Inglaterra, con fecha 1 de agosto de 1966, bajo el Nº 34390/66, que fue completada el 24 de julio de 1967, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES AZÓICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de colorantes azóicos, caracterizado porque una amina aromática se diazota y el compuesto diazótico así
 10. obtenido se copula con un componente de copulación en lo cual o bien la amina aromática o el componente de copulación o ambos, la amina aromática y el componente de copulación, contienen un radical azóico y, o bien la amina aromática o el componente de copulación o ambos, la amina aromática y el
 15. componente de copulación, contienen un radical 2-cloro-s-triazin-4-ilamino en el que la posición 6 del núcleo triazínico está sustituido por un radical sulfo-2-alquilanilina en el que el átomo de nitrógeno puede llevar un radical alquilo, formando así
 20. un colorante azóico soluble en agua que tiene una pluralidad de radicales azóicos y como mínimo un radical 2-cloro-s-triazin-4-ilamino en el que la posición 6 del núcleo triazínico está sustituida
 25. por un radical sulfo-2-alquil-anilina en el cual el
 - 30.



átomo de nitrógeno puede llevar un radical alquilo.

2ª.- Procedimiento para la obtención de colorantes azóicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

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

Madrid, **16 NOV. 1937**

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI
En su Ffirmado: F. Hernández Rula