



347804

Case 6064/E

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

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

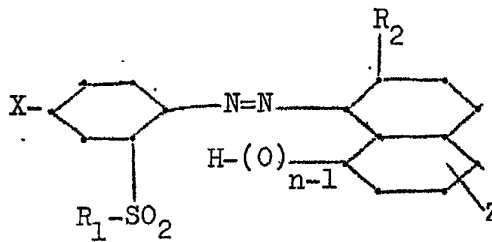
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

5.

(1)



en la que

10. X significa un grupo acilamino reactivo a las fibras,

BAD ORIGINAL



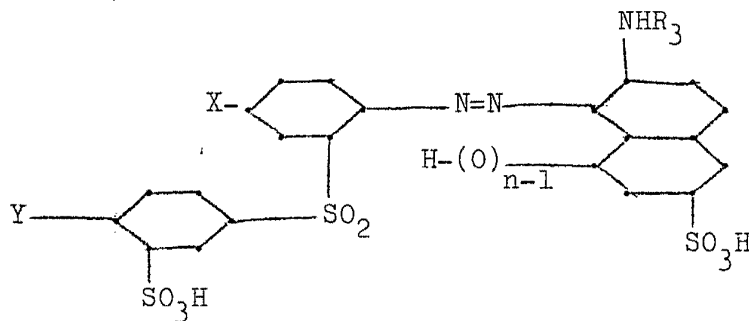
= 2 =

5. R_1 significa un radical bencénico conteniendo grupos de ácido sulfónico,
 R_2 significa un grupo amino,
 Z significa un grupo de ácido sulfónico o de amida de ácido sulfónico y
 n significa un número entero positivo de valor 2 a lo sumo.

La invención se refiere sobre todo a aquellos colorantes, que corresponden a la fórmula

10.

(2)



15. en la que

X significa un sustituyente heterocíclico, reactivo a las fibras, pero de preferencia un grupo acilamino alifático halogenado, como los grupos alfa,beta-dicloropropionilamino o alfa,beta-dibromopropionilamino o alfa-cloroacrilamino o alfa-bromoacrilamino,



n tiene la significación indicada en la explicación de la fórmula (I),

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

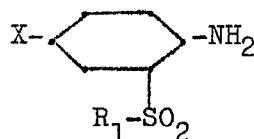
5.

R_3 significa un radical fenílico o un radical alquílico, en especial un radical metílico o un átomo de hidrógeno.

Los nuevos colorantes monoazoicos pueden

10. prepararse de forma que compuestos diazoicos de aminas de la fórmula

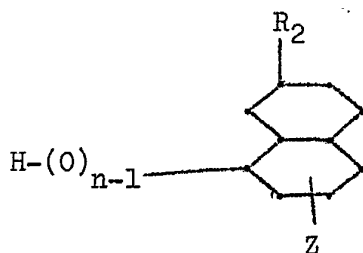
(3)



15.

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

(4)





en las que

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

Las aminas de la fórmula (III) utilizadas como

5. materias de partida, pueden obtenerse convenientemente mediante reacción de 1,4-diaminobenceno con un sulfonato arílico de la serie bencénica, por ejemplo con la sal sódica del ácido bencensulfínico, del ácido p-clorobencensulfínico o del ácido p-toluensulfínico
10. en presencia de tricloruro de hierro, a continuación introducción de un grupo de ácido sulfónico en el radical arílico citado mediante sulfanación del producto de condensación y acilación selectiva del grupo amino en posición para al grupo sulfónico con un cloruro de ácido o anhídrido cesor de un radical acílico
15. reactivo.

Como tales cloruros o bien anhídridos cesores de radical acílicos aptos para reacción se citan:

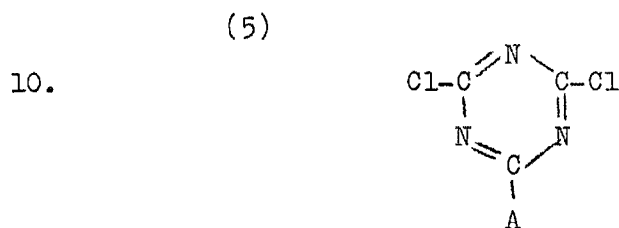
20. aquellos enlaces insaturados, como por ejemplo los del ácido cloromaleico, ácido propiónico, ácido acrílico, ácido bromoacrílico, ácido cloroacrílico o ácido clorocrotónico, además aquellos con átomos de halógeno móviles, como por ejemplo los del ácido cloroacético, ácido sulfocloroacético, ácido beta-cloropropiónico o ácido beta-bromopropiónico, ácido alfa,
- 25.



- beta-dicloropropiónico, ácido alfa,beta-dibromo-
propiónico, cloruro de 3,5-dinitro-4-clorobenzilo,
cloruro del ácido 3,5-dinidro-4-clorobencensulfónico,
así como cloruros de ácido de los compuestos hetero-
5. cíclicos deseados con carácter ácido, que contienen
el átomo de halógeno labil enlazado en un anillo hete-
rocíclico, es decir compuestos heterocíclicos que
muestran por lo menos dos átomos de halógeno, como
tetrahalógeno piridacinas, por ejemplo
10. la 2,4,5,6-tetracloropiridacina,
las halogenopirimidinas, por ejemplo,
la 2,4-tricloropirimidinas,
la 2,4,5,6-tetracloropirimidina,
la 5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina,
15. la 5-acetil-2,4,6-dicloropirimidina,
el ácido 2,4-dicloropirimidir-5-sulfónico,
la 5-nitro-2,4,6-tricloropirimidina,
la 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina,
la 5-nitro-6-metil-2,4-dicloropirimidina,
20. el cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol-6-carboxí-
lico,
el cloruro del ácido 2-clorobenzotiazol-6-sulfónico,
el cloruro del ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxí-
lico,
25. el cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxíli-
co,



el cloruro del ácido 2,4-dicloropirimidil-5-sulfónico,
así como las bromopirimidinas correspondientes, pero
sobre todo dihalogeno tiacinas y trihalogenos triaci-
5. nas, como el cloruro de triclanógeno, 2-metil-4,6,-
diclorotriacina, 2-etil-4,6-diclotriacina o 2-
fenil-4,6-diclorotriacina y en especial diclorotria-
cina de la fórmula



en la que

15. A significa el radical de un compuesto hidroxilo o bien mercapto o en especial un grupo NH_2 enlazado sobre el átomo de oxígeno o bien de azufre o el radical de un compuesto amino enlazado al átomo
20. de nitrógeno, que en caso de que sea aromático, contiene de preferencia un grupo acidoluble. fuertemente ácido

La condensación con los haluros de ácido o haluros o con los compuestos halogenados heterocíclicos



cos se realiza convenientemente en presencia de un agente ligador de ácido, como por ejemplo carbonato sódico. En todas estas reacciones ocurre evidentemente que en el producto acabado todavía permanece usualmente un enlace insaturado o un átomo de halógeno intercambiable.

Como componentes de copulación utilizables de la fórmula IV) se citan:

- el ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,
- 10. el ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
- el ácido 2-aminonaftalin-7-sulfónico,
- el ácido 2-N-metilaminonaftalin-6-sulfónico,
- el ácido 2-N-fenilaminonaftalin-6-sulfónico,
- el ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,
- 15. el ácido 2-N-metilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,
- el ácido 2-N-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,
- así como los compuestos correspondientes, que muestran en posición en lugar del grupo de ácido sulfónico un grupo de amida de ácido sulfónico insustituido o sustituido, como por ejemplo el grupo de N-metil-
- 20. amida del ácido sulfónico, etilamino del ácido sulfónico, isobutilamida del ácido sulfónico beta-oxietil-
- amida el ácido sulfónico, 3'-metoxipropilamida del ácido sulfónico, cicloexilamida del ácido sulfónico
- 25. furfurilamida de ácido sulfónico, dimetilamida de ácido



sulfónico, dietilamida de ácido sulfónico, N-metil-N-beta-oxietilamida de ácido sulfónico, fenilamida de ácido sulfónico, N-metil-N-fenilamida de ácido sulfónico, N-etil-N-fenilamida de ácido sulfónico, así como las fenilsulfonamidas correspondientes a las tres ultimamente citadas son por ejemplo sustituyentes de cloro o metilo en el núcleo fenílico.

La diazoación de las aminas utilizadas en el presente procedimiento, como materias de partida de la fórmula (III) puede efectuarse según métodos de por sí conocidos, por ejemplo con ayuda de ácido mineral, en especial ácido clorhídrico, y nitrito sódico o según los métodos usuales, utilizables para compuestos difícilmente diazoables, por ejemplo con ayuda de ácido nitrofil sulfónico. A menudo es conveniente en el último caso precipitar, filtrar y copular así, los compuestos diazoicos, por ejemplo mediante dilución de la mezcla de diazoación con agua. La copulación se efectúa en medio ácido, por ejemplo desde débilmente ácido congo hasta ácido acético. A menudo es recomendable neutralizar el ácido mineral libre originado mediante la reacción de copulación, por ejemplo con acetato sódico.

En el aislamiento de los colorantes de la masa de copulación se procede naturalmente de forma que el radical apto para reacción del producto aislado perma-



manezca intacto.

Los nuevos colorantes de la fórmula (I) general ya explicada pueden prepararse asimismo según una

- variante del presente procedimiento, que se caracteriza porque 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 representa un grupo amino acilable, se condensa con un cloruro de ácido o anhídrido cesor de un radical acílico reactivo, por ejemplo del tipo arriba citado. Los colorantes aminoazoicos utilizados aquí como materias de partida pueden prepararse según métodos conocidos, en los cuales se copula uno de los componentes de copulación arriba citados en medio ácido con compuestos diazoicos que muestran junto al grupo diazoico y al grupo sulfónico en posición orto a ese, en posición meta un grupo amino libre o un sustituyente transformable en uno de tales grupos, por ejemplo un nitrosustituyente o un sustituyente acetilamino, que se transforma tras terminar la copulación, por ejemplo mediante reducción o saponificación.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Otro método de preparación de los colorantes que muestran sustituyente reactivo X un grupo acrilamino

- o un grupo acilamino halogenado, consiste en que se pase de colorantes de la fórmula (I) en la que R_1 , R_2 , X y n tienen la significación ya indicada, X repre-
- 25.



- senta en cambio un grupo halógeno propionilamino o dihalogenopropionilamino, y de estos colorantes de partida se alcanza mediante escisión de hidrácidos a los colorantes de la presente invención. Los colorantes de partida arriba citados pueden prepararse según el principio de las dos variantes de preparación primeramente citadas, es decir mediante copulación o condensación. Para la escisión según la invención de hidrácidos se tratan los colorantes citados, de preferencia aquellos que muestran un grupo beta-cloropropionilamino o beta-bromopropionilamino o alfa-dicloropropionilamino o alfa,beta-dibromopropionilamino, convenientemente con hidróxido alcalino o alcalinotérreo o carbonato alcalino o alcalinotérreo a temperaturas desde inferiores hasta modicamente elevadas.

- Los colorantes obtenibles según el presente procedimiento y sus variantes son nuevos. Son apropiados para teñir y estampar materiales diferentes, en especial los de origen animal, como cuero, seda y sobre todo lana, así como fibras sintéticas diferentes, por ejemplo de seda artificial animalizada, superpoliamidas o superpoliuretanos, etc. Mientras que los colorantes según la invención, que muestran en el componente de copulación un grupo de ácido sulfónico son apropiados sobre todo para la aplicación en baños



- ácidos o bien sulfúricos, los colorantes conteniendo grupos de sulfonamida pueden teñir con ventaja asimismo en baño débilmente ácido o neutro. Las tinciones y estampados obtenidos con los nuevos colorantes en
5. baños neutros o ácidos se caracterizan por su tono de color valioso, su elevada sólidez a la luz, su homogeneidad y sus buenas propiedades de sólidez al lavado y al batanado, asimismo sobre lanas cloradas, en especial en la zona ácida. Frente a los colorantes
10. precipitados de la patente francesa 1.139.039, que no muestran grupos de ácido sulfónico en el radical R_1 los colorantes comparables, obtenidos según la invención se caracterizan por una solubilidad elevada, en general sólidez a la humedad y en especial una mejor conducta en presencia de agentes e igualación en especial en
15. presencia de derivados de éter de poliglicol, que contienen por término medio por lo menos diez grupos $-CH_2-CH_2-O-$ y se derivan de monoaminas, que contienen un radical hidrocarburo alifático con por lo menos 20 átomos de carbono.
20. En los ejemplos siguientes, las partes significan partes, mientras no se indique lo contrario partes en peso, los porcentajes tantos por cientos sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius.



EJEMPLO 1.

- Una solución neutra de 228 partes de ácido 5-(alfa,beta-dibromopropionilamino)-2-amino-4'-metil-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico en 2000 partes de agua se trata con 125 partes de ácido clorhídrico al 30%, se diazoa entre 10 y 15° en forma usual con 125 partes en volumen de una solución de nitrito sódico 4n y se destruye un pequeño exceso en nitrito. Al compuesto diazoico obtenido exento de ácido nitroso se adiciona a gotas lentamente una solución de 120 partes de ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico en 500 partes en volumen de una solución de hidróxido sódico 1n. Se agita bajo adición a gotas de 200 partes de una solución de acetato sódico 4n de 20 a 25° hasta que finaliza la copulación, luego se trata la mezcla de copulación enfriada de 10 a 15° con 250 partes en volumen de una solución de hidróxido sódico 10n y se agita durante unos 15 minutos de 10 a 15°, con lo cual se transforma el grupo alfa,beta-dibromopropionílico en el grupo alfa-bromoacrilico. La suspensión de colorante tratada de tal forma se neutraliza luego con ácido clorhídrico al 30% hasta una reacción débilmente alcalina (pH aproximadamente 8) se filtra, el colorante se lava a fondo con solución de cloruro sódico
5.
10.
15.
20.
25.



co al 15% y se seca en vacío a 80-90°. Se obtiene un polvo rojo, que se disuelve en agua caliente y tinte lana o fibras de superpoliamidas en tonos rojo violeta sólidos a la humedad.

5. Cuando se utiliza en lugar de 228 partes de ácido 5-(alfa,beta-dibromopropionilamino)-2-amino-4'-metil-1,1'-difenilsulfen-3'-sulfónico, 180 partes de ácido 5-(alfa-bromoaerilamino)-2-amino-4'-metil-1,1'-difenilsulfen-3'-sulfónico y se omite el postratamiento con solución de hidróxido sódico, se obtiene el mismo colorante.
- 10.

Se obtiene colorantes similares, que tñen lana en los tonos indicados en la columna III al copular según el ejemplo anterior los compuestos diazocios de la aminos citadas en la columna I con los componentes azoicos relacionados en la columna II y los colorantes dihalogenopropionilamínicos obtenidos se transforman mediante escisión de hidrácidos en los colorantes monochalégeno acrílicos correspondientes.

- 15.
20. Sin embargo, los colorantes conteniendo grupos dihalogenopropionilamínicos también pueden utilizarse inalterados para teñir.



| | I | II | III |
|-----|--|---|--------------|
| | 1 ácido 5-(alfa,beta-dibromopropionilamino)-2-amino-4'-metil-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico | ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico | rojo |
| 5. | 2 " | ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico | " |
| | 3 " | ácido 2-aminonaftalin-7-sulfónico | " |
| 10. | 4 ácido 5-(alfa,beta-dibromopropionilamino)-2-amino-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico | ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico | rojo azulado |
| | 5 " | ácido 2-N-metilamino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico | rojo violeta |
| 15. | 6 " | ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico | rojo |
| | 7 ácido 5-(alfa,beta-dicloropropionilamino)-2-amino-4'-cloro-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico | ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico | rojo |
| 20. | 8 ácido 5-(alfa,beta-dicloropropionilamino)-2-amino-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico | ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico | rojo |



| | I | II | III | |
|-----|----|--|--|--------------|
| | 9 | ácido 5-(alfa,beta-dibromopropionilamino)-2-amino-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico | ácido 2-amino-naftalin-7-sulfónico | rojo |
| 5. | 10 | ácido 5-(alfa,beta-dibromopropionilamino)-2-amino-4'-metil-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico | ácido 2-metilaminonaftalin-6-sulfónico | rojo azulado |
| | 11 | " | ácido 2-aminonaftalin-8-sulfónico | rojo |
| 10. | | | | |

EJEMPLO 2.

15. 53 partes del producto de condensación secundaria de un mol de cloruro de triclorógeno, un mol de metoxietilamina y 1 mol de ácido 2,5-diamino-4'-metil-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico se suspenden en una mezcla de 500 partes de agua y 25 partes de ácido clorhídrico al 30% y la suspensión obtenida se diazoa de 10 a 15° con 25 partes en volumen de solución de nitrito sódico 4n. La suspensión obtenida teñida de amarillento se trata con acetato sódico hasta que solamente se muestra una reacción
- 20.

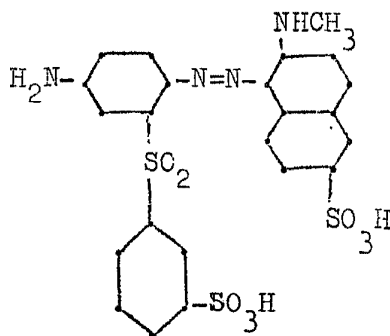


5. todavía débilmente ácido congo. Luego se vierte la suspensión a una suspensión de 23 partes de ácido 2-aminonaftalín-6-sulfónico en 150 partes en volumen de solución de acetato sódico 4n. Se agita de 20 a 25° hasta que finaliza la copulación, el colorante precipitado se filtra y se seca en vacío. Se obtiene un polvo pardo rojo, que se disuelve en agua caliente con color rojo y tiñe lana en baños neutros o débilmente ácidos en tonos rojos muy sólidos a la humedad y a la luz.

10.

EJEMPLO 3.

A una solución neutra de 54,4 partes del colorante de la fórmula



en 1000 partes de agua se adicionan 20 partes de 2,4,6-tricloropirimidina, disuelta en 200 partes de alcohol



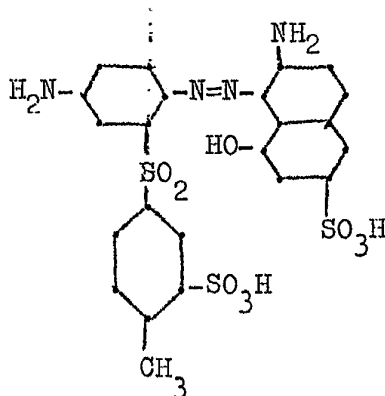
y 25 partes de acetato sódico. La mezcla se calienta de 4 a 6 horas bajo agitación a 60°, el alcohol se destila y el colorante precipita tras adición de 10 partes de bicarbonato sódico, se filtra y se seca.

5. Tíñe lana en baños desde débilmente ácidos acéticos hasta neutros en tonos rojos sólidos a la humedad.

10. Si se sustituye la 2,4,6-tricloropirimidá por la tetracloropirimidina, se obtiene un colorante con propiedades similares.

EJEMPLO 4.

55 partes del colorante de la fórmula



15. se neutralizan en 1000 partes de agua con solución de hidróxido sódico 2n y se trata con 16,4 partes de

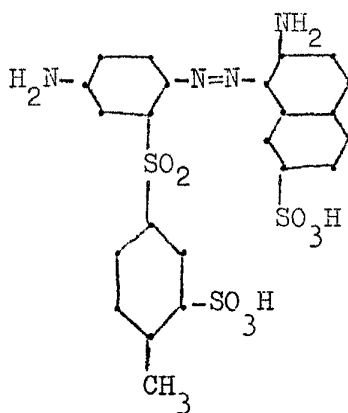


- acetato sódico exento de agua. Bajo enérgica agitación se deja instilar de 0 a 5º en el curso de 30 minutos una solución de 25 partes de cloruro alfa, beta-dibromopropionílico. Tras un corto tiempo se aci-
5. la totalmente el grupo amino. El colorante así obtenido precipita en forma usual mediante adición de cloruro sódico, se separa por filtración y se seca. El colorante obtenido de tal forma tiñe lana en baño desde neutro hasta ácido acético en tonos rojos azulados, de solidez a la humedad y a la luz.
- 10.

Si se utiliza en lugar de las 25 partes indicadas de cloruro alfa, beta-dibromopropionílico, 17 partes de cloruro alfa-bromoacrilico, se obtiene un colorante similar rojo azulado.

15. EJEMPLO 5.

54,4 partes del colorante de la fórmula





rojos sólidos al lavado de buena solidez a la luz.

Preparación del producto de adición de óxido de metileno:

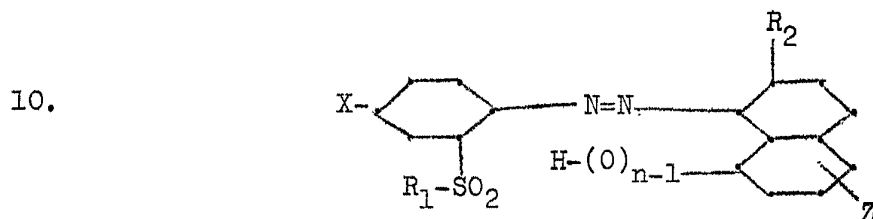
- 100 partes de oleilamina técnica, se tratan con una parte de sodio finamente dividido y se calienta a 140°, luego se hace pasar de 135 a 140° óxido de etileno. El óxido de etileno se fija rápidamente, la temperatura reaccional desde 120 a 125° y se tiñe continuamente con el paso del óxido de etileno, hasta que se fijan 113 partes de óxido de etileno. El producto reaccional así obtenible es soluble en forma prácticamente clara en agua.



REIVINDICACIONES

5. Descripto el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 17.182/66 del 1.12.66 y 15.511/67 del 6.11.67 existiendo en ellas unidad de invención.

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



en la que

15. X significa un grupo acilamino reactivo a las fibras,
R₁ significa un radical bencénico conteniendo grupos de ácido sulfónico,
R₂ significa un grupo amino,



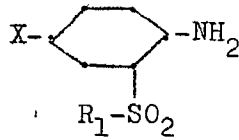
Z significa un grupo de ácido sulfónico o de amida de ácido sulfónico y

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

5. se preparan según métodos conocidos mediante copulación, condensación o escisión de hidrácido.

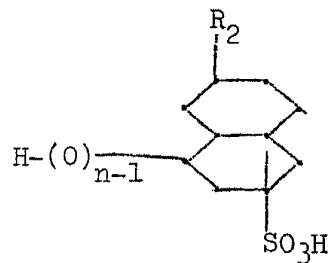
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque compuestos diazoicos de aminas de la fórmula

10.



se copulan con componentes de copulación de la fórmula

15.



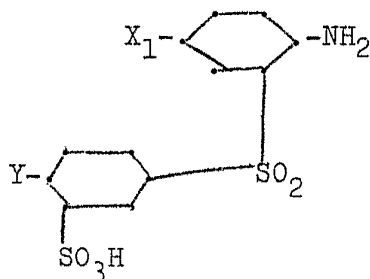
en las que



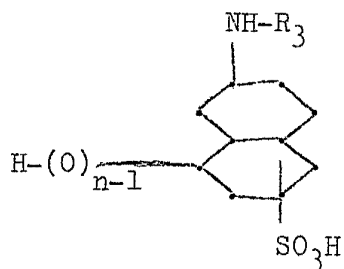
5. X significa un grupo acilamino reactivo a las fibras, en especial un grupo acilamino alifático con 3 átomos de carbono, R₁ significa un radical bencénico conteniendo grupos de ácido sulfónico, R₂ significa un grupo amino y n significa un número objetivo de valor 2 a lo sumo.

10. 3. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque componentes diazoicos de aminas de la fórmula

15.



se copulan con componentes de copulación de la fórmula



5.

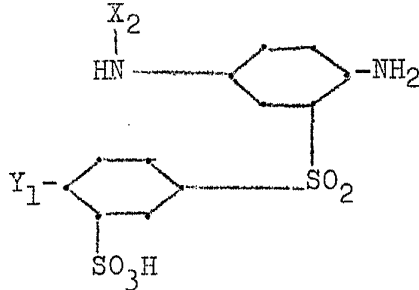
en las que

10. X_1 significa un grupo acilamino alifático halogenado con 3 átomos de carbono,
 Y significa un átomo de cloro, un grupo acilamino o en especial un grupo metílico o un átomo de hidrógeno, y
 R_3 significa un radical fenílico o un radical alquílico, en especial un radical metílico o un átomo de hidrógeno y
15. n significa un número entero positivo de valor 2 a lo sumo.

4. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque compuestos diazocicos de aminas de la fórmula

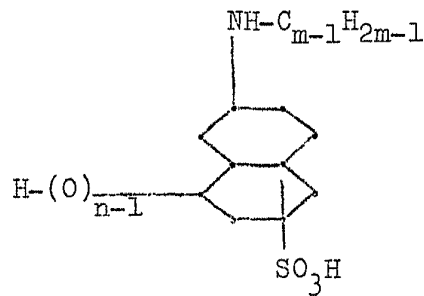


5.



se copulan con componentes de copulación de la fórmula

10.



en donde

15.

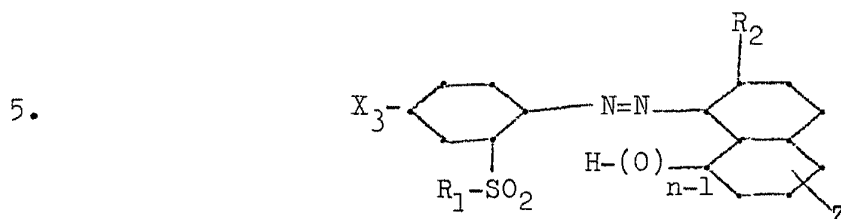
X_2 significa un radical monohalógeno propiónico, alfa,beta-dihalogeno propiónico o alfa-halogenoacrílico,
 Y_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metálico y

n y m significan un número entero positivo



de valor 2 a lo sumo.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque colorantes de la fórmula

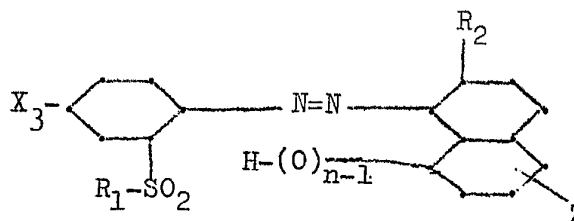


en la que

10. X_3 significa un grupo propionilamino que contiene por lo menos un átomo de halógeno,
- R_1 significa un radical bencénico conteniendo grupos de ácido sulfónico,
- R_2 significa un grupo amino,
15. Z significa un grupo de ácido sulfónico o de amida de ácido sulfónico y
- n significa un número entero positivo de valor 2 a lo sumo,

se tratan con agentes que desdoblan hidrácido.

20. 6. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque colorantes de la fórmula



5.

en la que

X_3 significa un grupo amino acilable,

R_1 significa un radical bencénico con-
teniendo grupos de ácido sulfónico,

10.

R_2 significa un grupo amino,

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

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

15.

se condensan con un cloruro de ácido o anhídrido cesor
de un radical acílico reactivo.

7. Procedimiento para la preparación de colo-
rantes monoazoicos.

20. Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de 26 hojas foliadas y
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 de Noviembre 1967
p.a.

JOSE RODRIGUEZ

Firmado: JOSE RODRIGUEZ