



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case Nº D 20293.

354317

Memoria Descriptiva

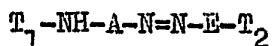
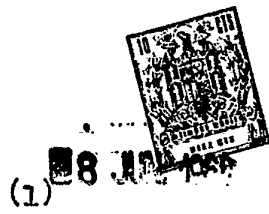
sobre:

"Procedimiento para preparar colorantes monoazo reactivos de la serie triazínica"

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

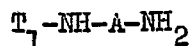
Esta invención se relaciona con un nuevo procedimiento para la fabricación de colorantes monoazo y particularmente con la fabricación de tales colorantes de la serie triazínica, que pueden representarse por la fórmula:

5.



(1)

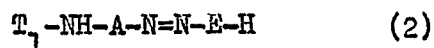
en la que A representa un radical aromático, que es el residuo de un componente diazo de fórmula:



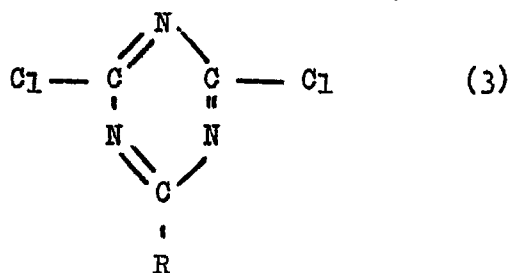
- 5. T_1 representa un núcleo s-triazínico unido en su posición 2 a A a través del grupo de enlace NH, que incluye un átomo de cloro en la posición 4 y un grupo amino o radical orgánico enlazado a través de un átomo de oxígeno o nitrógeno en la posición 6, E representa el residuo de un componente de copulación que incluye un grupo amino dotado de un átomo de hidrógeno acilatable y T_2 representa un núcleo s-triazínico, unido en su posición 2 a E a través del átomo de nitrógeno del citado grupo amino, que incluye un átomo de cloro en la posición 4 y un grupo amino o radical orgánico enlazado a través de un átomo de oxígeno o de nitrógeno en la posición 6.

Los sustituyentes de las posiciones 6 en T y T pueden ser iguales o diferentes, pero el nuevo procedimiento es de especial valor para la fabricación de aquellos colorantes en los que estos sustituyentes son diferentes.

La invención proporciona un nuevo procedimiento para la fabricación de los colorantes de fórmula (1), que comprende la reacción conjunta de cantidades equimolares de un compuesto azo de fórmula:



y un compuesto s-triazínico de fórmula:



en la que R representa un grupo amino o un radical orgánico enlazado a través de un átomo de oxígeno o de nitrógeno.

5. El nuevo procedimiento puede llevarse a cabo convenientemente agitando los reactivos en agua o en una mezcla de ella con un disolvente orgánico miscible con la misma, a una temperatura de 5 a 60°C aproximadamente, y preferiblemente en presencia de un agente de condensación ácido, por ejemplo carbonatos sódicos y potásicos, bicarbonatos, hidróxidos y acetatos, para neutralizar el hidrógeno formado durante la reacción.

10. Como ejemplo de s-triazinas de fórmula (3) que pueden usarse, pueden mencionarse la 2-amino-4,5-dicloro-s-triazina y los productos de monocondensación de cloruro cianúrico con aminas primarias y secundarias, alcoholes o fenoles y naftoles, por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, fenol, o-, m- y p-clorofenoles, o-, m- y p-cresoles, o-, m- y p-sulfofenoles, 1- y 2-naftoles y sus ácidos sulfónicos y disulfónicos, metil-, dimetil-, etil-, dietil-, n-propil-, isopropil-, butil-, hexil- y ciclohexil-aminas, o-, m- y p-toluidinas, piperidina, morfolina, metoxietilamina, etanolamina, dietanolamina, ácido aminoacético, anilina, ácidos anilino-2,4-, 2,5- y 3,5- disulfónicos, ácidos 2-aminoto



- lueno-4- y 5-sulfónicos, ácidos 2-aminotolueno-3,5- y 4,5-disulfónicos, ácidos 3-amino-tolueno-4- y 6-sulfónicos, ácidos 4-aminotolueno-2- y 3-sulfónicos, ácido 4-aminotolueno-2,5-disulfónico, ácidos 2-, 3- y 4-aminobenzoicos, ácidos 4- y 5-sulfo-2-aminobenzoicos, ácido 5-amino-2-hidroxibenzoico, ácido 2-aminotanosulfónico, 1- y 2-aminonaftaleno y ácidos mono- y di-sulfónicos, así como los ácidos ortanfílico, metaanfílico y sulfanfílico.
- 5.
10. Los compuestos de fórmula (2) pueden obtenerse mediante diazotación de una amina de fórmula $T_1-NH-A-NH_2$ y copulación del compuesto diazónico obtenido con un componente de copulación de fórmula $H-E-H$, es decir un componente de copulación que contenga un grupo amino dotado de un átomo de hidrógeno acilatable.
- 15.
- Los componentes diazo de fórmula $T_1-NH-A-NH_2$ pueden obtenerse mediante condensación de un mol de un compuesto s-triazínico de fórmula (3) con un mol de una diamina aromática, por ejemplo m- y p-fenilendiamina, ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico, ácidos 4,5- y 4,6-disulfónicos, ácido 1,4-fenilendiamino-3-sulfónico y ácido 3,6-disulfónico, así como el ácido 2,6-diaminonaftaleno-4,8-disulfónico.
- 20.
- Como ejemplos de componentes de copulación de fórmula $H-E-H$ que pueden usarse, pueden mencionarse los aminonaftoles, las 1-(amino-aril)pirazolonas, anilinas y naftilaminas, por ejemplo ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico, ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico, ácidos 1-amino-8-naftol-3,6- y 4,6-disulfónicos, ácido
- 25.
- 30.

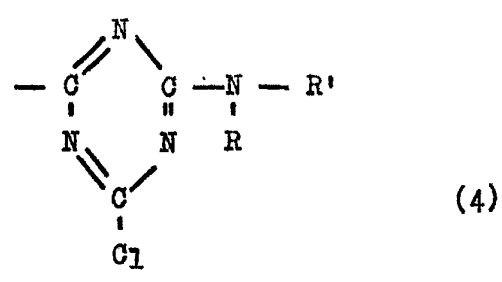


- 2-amino-5-naftol-1,7-disulfónico, ácido 2-amino-8-naftol-3,6-disulfónico, ácido 1-amino-8-naftol-4-sulfónico y los derivados N-metilo, N-(m- y p-aminofenilo) y N-(m- y p-aminobenzoílico) de los mismos, 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-3-carboxi-5-pirazolona, 1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfofenil)-3-carboxi-5-pirazolona, 1-(4'-amino-3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-amino-3'-sulfofenil)-3-carboxi-5-pirazolona y 1-(3'- ó 4'-aminofenil)-3-carboxi-5-pirazolona, anilina, m-toluidina, cresidina, o-anisidina y los derivados N-metilo y N-etilo de ellos.

15. El nuevo procedimiento es de particular valor para la fabricación de ciertas clases de colorantes dotados de una elevada eficiencia en lo que respecta a la proporción de colorante aplicado que reacciona con la fibra durante el proceso de teñido.

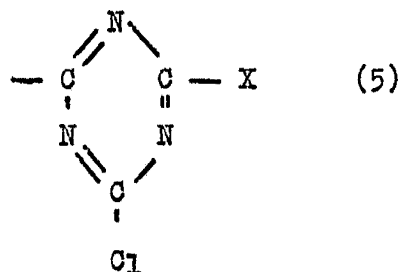
20. Tales colorantes pueden representarse por la fórmula (1) en la que:

(a) A representa un radical benceno o naftaleno, E el residuo de un ácido aminonaftol-sulfónico, T₁ y T₂, una de ellas, representan un radical cloro-s-triazina de fórmula:





- en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R' representa un anillo bencénico, preferiblemente que tenga por lo menos un grupo SO₃H y que pueda contener otros sustituyentes, representando la otra T₁ ó T₂ un radical de fórmula (4) en la que R y R' tienen los significados antes indicados, o en la que R y R' representan, ambas, átomos de hidrógeno; o como variante:
5. (b) A, T₁ y T₂ tienen los significados antes indicados, pero E representa el residuo de un componente de copulación pirazolona que tiene un radical (aminofenilo), que puede llevar otros sustituyentes, fijados en la posición 1 del anillo pirazol; o como variante:
10. (c) A y E tienen los significados indicados bajo (a), T₁ ó T₂, una de ellas, representa un radical cloro-s-triazina de fórmula (4), en la que R representa un grupo metilo y R' representa un radical benceno o naftaleno sustituido y la otra T₁ ó T₂
15. representa un grupo cloro-s-triazina de fórmula:
- 20.



en la que X representa un grupo metoxilo o un grupo -NHR'', en el que R'' representa un átomo de hidrógeno o un radical benceno o naftaleno, que puede estar sustituido.



18 JUN 1968

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

Ejemplo 1 -

5. Se añade lentamente una solución de 18,5 partes de cloruro cianúrico en 100 partes de acetona a 100 partes de agua a 0-4°C, para formar una fina suspensión. Luego se añade lentamente una solución de 18,8 partes de 1-3-diaminobenceno-4-sulfonato sódico
10. en 300 partes de agua a la suspensión, con agitación, a 0-4°C y la mezcla de reacción se agita a 0-4°C hasta que ha reaccionado todo el 1,3-diaminobenceno-4-sulfonato sódico. Se ajusta el pH a 6-7 mediante la adición de solución acuosa de carbonato sódico y se añade una
15. solución de 25,3 partes de anilino-3,5-disulfonato sódico en 250 partes de agua. Se calienta la mezcla de reacción a 35-40°C y se agita durante varias horas a 35-40°C, ajustándose el pH a 5-6 en la medida necesaria mediante la adición de solución acuosa de carbonato sódico, hasta que ha reaccionado por completo un
20. cloro del compuesto diclorotriazina. Se enfría la solución a 0°C y se mezcla con 50 partes de solución de nitrito sódico 2N, seguido rápidamente de 30 partes de ácido clorhídrico concentrado, con vigorosa agitación.
25. Se continúa la agitación durante 30 minutos, al cabo de cuyo tiempo se destruye el exceso de ácido nitroso mediante la adición de ácido sulfámico. La sal diazónica así obtenida se añade lentamente a la solución de 31,9 partes de 1-amino-8-hidroxinaftaleno-3,6-
30. disulfonato sódico en 400 partes de agua a 0-4°C con



8 JUN 1968

agitación manteniéndose el pH a 8-8,5 en todo momento, hasta que se ha completado la copulación y luego se ajusta a 6-7. El colorante así obtenido se mezcla con la sal sódica de 33,0 partes del producto de condensación entre un mol de cloruro cianúrico y un mol de ácido metanílico en 300 partes de agua y se calienta la mezcla de reacción a 35-40°C, agitándose durante varias horas a 40°C, y se ajusta el pH en 5-6 en la medida necesaria, hasta que ha reaccionado por completo el grupo amino del colorante azo.

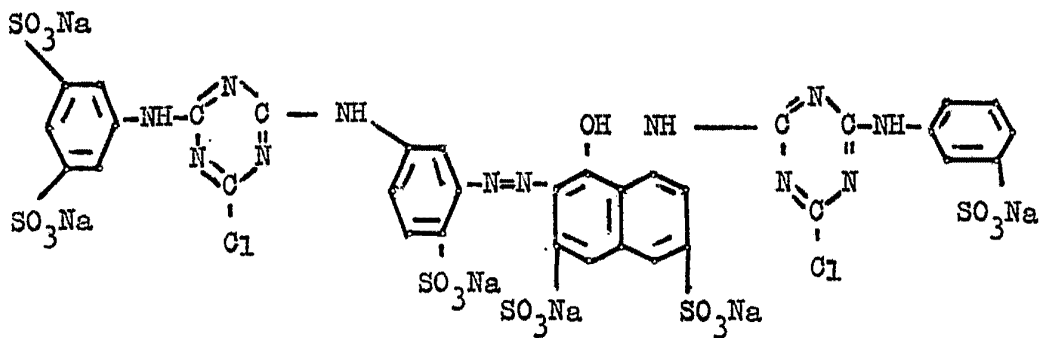
5.

10.

El colorante es precipitado mediante la adición de cloruro sódico, filtrado, lavado con solución acuosa de cloruro sódico y secado a 20-40°C en vacío.

15.

El colorante tiene la constitución siguiente:



y produce tonalidades rojo-azulado sobre algodón y viscosa, dotados de excelente resistencia al lavado y a la luz.

20.

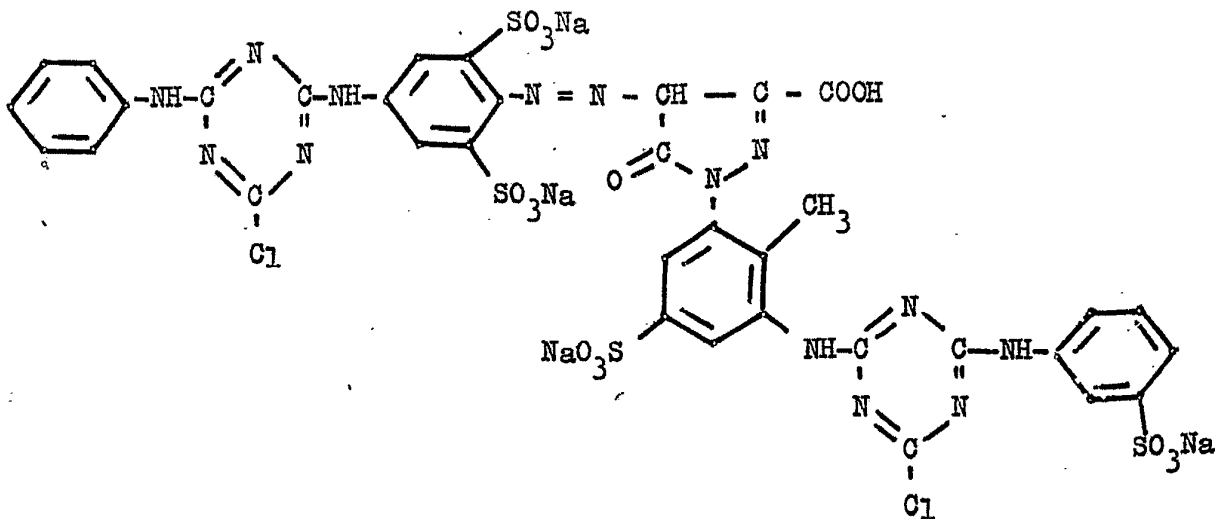
Ejemplo 2 -

Se añade lentamente una solución de 26,8



- partes de 1,4-diaminobenceno-2,6-disulfonato sódico en 250 partes de agua a la suspensión fina de 18,5 partes de cloruro cianúrico en 200 partes de acetona acuosa, con agitación, a 0-4°C y la mezcla de reacción es agitada a 0-4°C a un pH de 4-4,5, ajustado mediante la adición de solución acuosa de carbonato sódico hasta que ha reaccionado todo el 1,4-diaminobenceno-2,6-disulfonato sódico. Luego se añade una solución de 9,3 partes de anilina en 50 partes de acetona y se agita la mezcla de reacción durante varias horas a 20-30°C, ajustándose el pH en 5-6 en la medida necesaria, hasta que ha reaccionado por completo un cloro del compuesto diclorotriazina. La solución es cernida, enfriada a -2°C y el producto es diazotado como se describe en el ejemplo 1. Se añade la sal diazónica a la solución de la sal sódica de 31,3 partes de 1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfofenil)-3-carboxi-5-pirazolona en 400 partes de agua a 0-4°C con agitación y se ajusta lentamente el pH a 7 hasta que se ha completado la copulación. El colorante así obtenido es mezclado con la sal sódica de 33,0 partes del producto de condensación entre un mol de cloruro cianúrico y un mol de ácido metanílico en 300 partes de agua y la mezcla de reacción es calentada a 35-40°C y agitada durante varias horas a igual temperatura, ajustándose el pH en 6-6,5 en la medida necesaria, hasta que han reaccionado por completo los grupos aminos del colorante azo.

El colorante aislado mediante la adición de cloruro sódico presenta la fórmula:



y produce unas tonalidades amarillo-rojizo sobre algodón y viscosa, que muestran excelente resistencia al lavado y a la luz.

5. La siguiente tabla ilustra otros ejemplos de colorantes obtenidos mediante diazotación de un componente diazo $T_1-NH-A-NH_2$ y copulación a un componente de copulación $H-E-H$ a un pH determinado, para producir un $T_1-NH-A-N=N-E-H$ intermedio, que es finalmente condensado con un T_2 intermedio para dar el colorante $T_1-NH-A-N=N-E-T_2$.
- 10.



9. MAR 1968

Ejemplo	Componente diazo T ₁ -NH-A-NH ₂)	Componente de copulación	pH de copu- lación	Sustituyente final T ₂	Tonalidad sobre algodón
1	2-cloro-4-anilino-6-(3'-amino-4',6'-disulfanoilino)-1,3,5-triazina	Acido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico	8-8,5	2,4-dicloro-6-(3'-sulfanoilino)-1,3,5-triazina	Rojo azulado
2	2-cloro-4-(4'-sulfanoilino)-6-(4''-amino-2'',5''-disulfanoilino)-1,3,5-triazina	idem	8-8,5	2,4-dicloro-6-(4'-sulfanoilino)-1,3,5-triazina	Rojo violeta
3	2-cloro-4-(3'-sulfanoilino)-6-(3''-amino-4''-sulfanoilino)-1,3,5-triazina	Acido 2-amino-5-hidroxi-naftaleno-1,7-disulfónico	8-8,5	2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfanoilino)-1,3,5-triazina	Naranja
4	2-cloro-4-(3'-sulfanoilino)-6-(4''-amino-2'',5''-disulfanoilino)-1,3,5-triazina	Acido 2-N-metil-amino-5-hidroxi-naftaleno-7-sulfónico	8,5-9	2,4-dicloro-6-(4'-sulfanoilino)-1,3,5-triazina	Escarlata
5	2-cloro-4-(2'-metil-5'-sulfanoilino)-6-(3''-amino-4''-sulfanoilino)-1,3,5-triazina	Acido 2-N-metil-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico	8,5-9	2,4-dicloro-6-(2'-metil-4'-sulfanoilino)-1,3,5-triazina	Escarlata
6	2-cloro-4-(3',5'-disulfanoilino)-6-(3''-amino-4''-sulfanoilino)-1,3,5-triazina	Acido 2-amino-5-hidroxi-naftaleno-7-sulfónico	8,5-9	2,4-dicloro-6-(3',5'-disulfanoilino)-1,3,5-triazina	Naranja
7	2-cloro-4-(3'-sulfanoilino)-6-(4''-amino-3''-sulfanoilino)-1,3,5-triazina	Acido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico	8-8,5-9	2,4-dicloro-6-(3'-sulfanoilino)-1,3,5-triazina	Camafán
8	2-cloro-4-(3'-sulfanoilino)-6-(3''-amino-4''-sulfanoilino)-1,3,5-triazina	1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfonifenil)-3-metil-5-pirazolona	6,5-7,5	2,4-dicloro-6-(3'-sulfanoilino)-1,3,5-triazina	Amarillo-verdoso
9	2-cloro-4-(3'-sulfanoilino)-6-(5''-amino-2'',4''-disulfanoilino)-1,3,5-triazina	1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfonifenil)-3-carboxi-5-pirazolona	6,5-7,5	2,4-dicloro-6-metoxi-1,3,5-triazina	id.
10	2-cloro-4-(3'-sulfanoilino)-6-(5''-amino-2'',4''-disulfanoilino)-1,3,5-triazina	1-(4'-aminofenil)-3-carboxi-5-pirazolona	6,5-7,5	2,4-dicloro-6-(2'-carboxi-4'-sulfanoilino)-1,3,5-triazina	id.



Ejemplo	Componente diazo T ₁ -NH-A-NH ₂)	Componente de copulación	pH de copu- lación	Sustituyente final T ₂	Tonalidad sobre algodón
11	2-cloro-4-(3',5'- disulfoanilino)-6- (4"-amino-2",5"- disulfoanilino)- 1,3,5-triazina	1-(3'-aminofe- nil)-3-carboxi- 5-pirazolona	6,5-7,5	2,4-dicloro-6- (2',5'-disulfo anilino)-1,3, 5-triazina	Amarillo- rojizo
12	2-cloro-4-(2'-me- til-5'-sulfoanili- no)-6-(3"-amino- 4"-sulfoanilino)- 1,3,5-triazina	1-(3'-amino-4'- sulfofenil)-3- metil-5-pirazo- lona	6,5-7,5	id.	Amarillo- verdoso
13	2-cloro-4-(4'- sulfoanilino)-6- (3"-amino-4"-sul- foanilino)-1,3,5- triazina	1-(3'-amino-4'- sulfofenil)-3- carboxi-5-pira- zolona	6,5-7,5	2,4-dicloro-6- (4'-sulfoanili- no)-1,3,5-tri- azina	id.
14	2-cloro-4-(3'-sul- foanilino)-6-(4"- amino-2",5"-disul- foanilino)-1,3,5- triazina	1-(4'-amino-3'- sulfofenil)-3- carboxi-5-pira- zolona	6,5-7,5	2,4-dicloro-6- (4'-sulfoanili- no)-1,3,5-tri- azina	Amarillo rojizo

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 fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra nº 26794/67 de 9 de junio de 1967, que fué

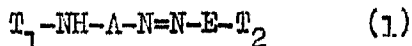
5.



completada el 4 de junio de 1.968 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

5. Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES MONOAZO REACTIVOS DE LA SERIE TRIAZINICA"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª - Procedimiento para preparar colorantes monoazo reactivos de la serie triazínica, de fórmula general



en la que A representa un radical aromático, siendo el residuo de un componente diazo de fórmula general:



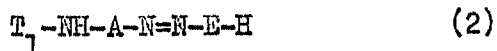
T_1 representa un núcleo s-triazínico enlazado en su posición 2 a A a través del grupo de enlace NH, que incluye un átomo de cloro en la posición 4 y un grupo amino o radical orgánico enlazado a través de un átomo

20. de oxígeno o nitrógeno en la posición 6, E representa el residuo de un componente de copulación que incluye un grupo amino dotado de un átomo de hidrógeno acilatable y T_2 representa un núcleo s-triazínico, enlazado en su posición 2 a E a través del átomo de nitrógeno

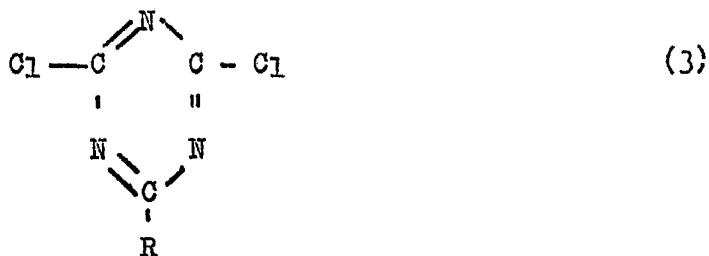
25. del citado grupo amino, que incluye un átomo de cloro en la posición 4 y un grupo amino o radical orgánico enlazado a través de un átomo de oxígeno o nitrógeno en la posición 6, caracterizado porque comprende la reacción conjunta de cantidades equimolares de un com-



puesto azo de fórmula general:



en la que T_1 , A y E se definen como anteriormente, con un compuesto s-triazínico de fórmula general:



5. en la que R representa un grupo amino o radical orgánico enlazado a través de un átomo de oxígeno o de nitrógeno.

10. 2ª - Procedimiento para preparar colorantes monoazo reactivos de la serie triazínica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 8 JUN. 1968

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

A. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
F. Firmado: F. Hernández Ruiz