

CASE 6469/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 09 D-06
SUBCLASE B P



367402

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

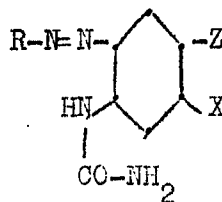
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES AZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos colorantes monoazoicos de la fórmula

5.



(1)

en la que

10.

- R significa un radical trisulfonaftílico-(2);
Z significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico o alcoxílico de peso molecular bajo;
y

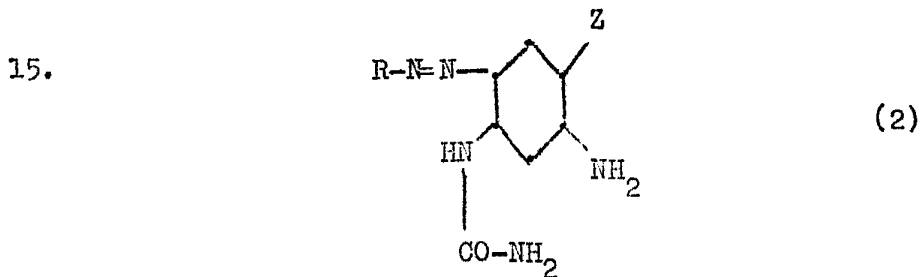
**POOR
QUALITY**



X significa el radical de una 2-alcoxi-4-cloro (o bromo)-1,3,5-triacina ligada por medio de un puente $-NH$.

5. Se refiere sobre todo a los colorantes monoazoicos que presentan un radical 2-cloro-4-alcoxi-1,3,5-triacínico cuyo radical alcoxílico se deriva de un alcohol alifático de peso molecular bajo (en particular, de un alcohol secundario) o de un monoéter de un dialcohol.

10. Para preparar los colorantes según este invento se condensan 2-alcoxi-4,6-dicloro (o dibromo)-1,3,5-triacinas (en particular, la 2-(1-metil-etoxi)-4,6-dicloro-1,3,5-triacina) con un colorante aminomonoazoico de la fórmula



20. en la que

R y X tienen el significado que se ha expuesto en la explicación de la fórmula (1),

de modo que se originen productos de condensación de triacina monohalogenados.

25. En calidad de alcoxidihalogenotriacinas entran en cuenta en este procedimiento, por ejemplo, las siguientes:



- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-metoxi-1,3,5-triacina,
la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-etoxi-1,3,5-triacina,
la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-propiloxi-1,3,5-triacina,
la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-butiloxi-1,3,5-triacina,
5. la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(2-metil-propiloxi)-1,3,5-triacina,
la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-benciloxi-1,3,5-triacina,
la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(3-metil-butiloxi)-1,3,5-triacina,
10. la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(2-metil-butiloxi)-1,3,5-triacina,
la 4,6-dicloro-2-hexiloxi-1,3,5-triacina,
la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(2,2-dimetil-benciloxi)-1,3,5-triacina,
15. la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(2-cloroetoxi)-1,3,5-triacina,
la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(3-cloropropiloxi)-1,3,5-triacina,
la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(2-metoxi-etoxi)-1,3,5-triacina,
la 4,6-dicloro-2-(2-etoxi-etoxi)-1,3,5-triacina,
20. la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(2-butiloxi-etoxi)-1,3,5-triacina,
la 4,6-dicloro-2-(3-metoxi-butiloxi)-1,3,5-triacina,
la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-[2-(2-metoxi-etoxi)-etoxi]-1,3,5-triacina,
25. la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(2-etoxi-etoximetoxi)-1,3,5-triacina,



- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(2-etilmercapto-etoxi)-1,3,5-triacina,
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(2-fenoxi-etoxi-1,3,5-triacina,
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-ciclohexil-metoxi-1,3,5-triacina,
5. la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(2-acetiloxi-etoxi)-1,3,5-triacina,
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-furfuriloxi-1,3,5-triacina,
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-tetrahidrofurfuriloxi-1,3,5-triacina,
10. la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(2-buten-1-oxi-1,3,5-triacina,
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-carboximetoxi-1,3,5-triacina,
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(1-metil-etoxi-1,3,5-triacina,
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(1-metil-propiloxi)-1,3,5-triacina,
15. la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(1-metil-pentiloxi)-1,3,5-triacina,
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(1-etoximetil-2-etoxi-1,3,5-triacina,
20. la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(1,2-dimetil-propiloxi)-1,3,5-triacina,
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-ciclopentiloxi-1,3,5-triacina,
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-ciclohexiloxi-1,3,5-triacina,
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(2-metil-ciclohexiloxi)-1,3,5-triacina,
- 25.



- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-tetrahidrofuril-(3)-oxi-1,3,5-triacina,
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-bencil-oxi-1,3,5-triacina,
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(2-hidroxi-benciloxi)-1,3,5-triacina,
5. la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(4-metoxi-benciloxi)-1,3,5-triacina o
- la 4,6-dicloro (o dibromo)-2-(3-fenil-aliloxi)-1,3,5-triacina.
10. Para la preparación de los colorantes de partida de la fórmula (2) pueden copularse ácidos 2-aminonafthalintrisulfónicos diazoados (como el ácido 2-naftilamin-1,3,7-, -1,5,7- y en particular -3,5,7-, -4,6,8- o -3,6,8-trisulfónico) con 3-ureidoanilinas (como la 6-metil- o
15. 6-metoxi-3-ureidoanilina y, sobre todo, la propia 3-ureidoanilina sin más substitución), en medio débilmente ácido.
- La diazoación de los ácidos aminonafthalintrisulfónicos citados para la preparación de los colorantes de la fórmula (1) puede realizarse por métodos ya conocidos; por ejemplo, con ayuda de ácido mineral
20. (en particular, ácido clorhídrico) y nitrito sódico. La copulación de los compuestos diazoicos, así obtenidos, con los derivados de anilina citados que copulan en posición 4 se efectúa igualmente por métodos ya conocidos.
- 25.



La condensación de los colorantes aminomonazoicos, así obtenidos, con alcoxi-dicloro- o -dibromotriacinas debe efectuarse de modo que en el producto de condensación resultante quede todavía un átomo de halógeno cambiabile.

5.

La condensación según este invento se realiza convenientemente con empleo de agentes aceptoros de ácido (como carbonato sódico o hidróxido sódico) y en condiciones suaves, es decir, por ejemplo, en disolventes orgánicos o a temperaturas relativamente bajas en medio acuoso.

10.

Los colorantes de este invento pueden aislarse y convertirse en preparados tintóreos secos utilizables.

El aislamiento según este invento se efectúa preferentemente a la temperatura más baja que sea posible, por salificación y filtración. Los colorantes filtrados pueden secarse, eventualmente después de adición de agentes de encabezamiento y amortiguadores, como mezclas en partes iguales de fosfato monosódico y fosfato disódico, de preferencia el secado se realiza a temperaturas no demasiado altas y con presión reducida. Mediante secado por pulverización de toda la mezcla preparada es posible en ciertos casos obtener los preparados secos según este invento directamente, es decir, sin aislamiento intermedio de los colorantes.

15.

20.

25.



- Los nuevos colorantes de este invento sirven para teñir y estampar los más diversos materiales, como lana, seda, cuero y superpoliamidas, pero en particular materiales celulósicos de estructura fibrosa, como lino, celulosa regenerada y, sobre todo, algodón. Se prestan muy especialmente para teñir por el procedimiento de estampación, así como por el procedimiento tintórico llamado "Pad-Steam", según el cual los colorantes se aplican por estampación o fulardeo al género que se ha de teñir y se fijan a él por medio de agentes aceptores de ácido, eventualmente con intervención de calor. Este procedimiento y el método de tinción directa, que también es utilizable para muchos de los colorantes obtenidos según el procedimiento aquí expuesto, dan tinturas valiosas y fijadas de modo sólido al lavado mientras por el procedimiento de estampación se obtienen estampados sólidos, que se caracterizan especialmente por su intensidad cromática.

- Las tinturas y los estampados obtenibles con los nuevos colorantes sobre las fibras de contenido celulósico se distinguen generalmente por alto grado de fijación, alta reactividad, buena solidez a la luz y, sobre todo, extraordinarias propiedades de solidez a la humedad (en particular, muy buena solidez al lavado) y excelente aptitud para la eliminación de las porciones



de colorante no fijadas.

Los productos obtenidos según este invento presentan ventajas sobre los colorantes conocidos más afines que contienen el radical de una 4,6-dicloro (o dibromo)-2-amino-triacina, así, por ejemplo, tienen mejor aptitud para el procedimiento de estampación en dos fases.

10. En el ejemplo que sigue, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados. Entre partes en peso y volúmenes existe la misma relación que entre el gramo y el centímetro cúbico.

Ejemplo

15. Se diazoan 38,3 partes de ácido 2-naftilamin-3,6,8-trisulfónico y se copulan a pH de 4 a 5 con 15,1 partes de 1-amino-3-urcido-benceno. A la solución obtenida del colorante aminoazoico, neutralizada, se añaden 20 partes de 2,4-dicloro-6-metoxi-1,3,5-triacina y se agita la mezcla durante dos horas a temperatura entre 20. 30 y 40°. Al mismo tiempo se neutraliza gradualmente con una solución diluída de hidróxido sódico el ácido mineral que se va desprendiendo. Terminada la reacción, se precipita el colorante por salificación, se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tiñe las 25. fibras de celulosa con tonos de un amarillo dorado.



Siguiendo este ejemplo, se obtienen a base de los compuestos de las columnas I, II y III de la tabla que sigue colorantes semejantes, que tiñen el algodón con el matiz que se indica en la columna IV.

	I	II	III	IV
1	ácido 2-naftilamin-3,6,8-trisulfónico	1-amino-3-urcido-benceno	4,6-dicloro-2-cetoxi-1,3,5-triacina	amarillo dorado
2	"	"	4,6-dicloro-2-propiloxi-1,3,5-triacina	"
3	"	"	4,6-dicloro-2-(1-metil-etoxi)-1,3,5-triacina	"
4	"	"	4,6-dicloro-2-(2-etoxi-etoxi)-1,3,5-triacina	"
5	ácido 2-naftilamin-4,6,8-trisulfónico	"	4,6-dicloro-2-metoxi-1,3,5-triacina	"
6	"	"	4,6-dicloro-2-(1-metil-etoxi)-1,3,5-triacina	"
7	"	1-amino-3-urcido-6-metilbenceno	4,6-dicloro-2-metoxi-1,3,5-triacina	amarillo rojizo
8	"	"	4,6-dicloro-2-(2-etoxi-etoxi)-1,3,5-triacina	"
9	ácido 2-naftilamin-3,5,7-trisulfónico	1-amino-3-urcido-benceno	4,6-dicloro-2-etoxi-1,3,5-triacina	amarillo dorado



	I	II	III	IV
10	ácido 2-naftilamin- 3,6,8-trisulfónico	1-amino-3- ureido-ben- ceno	4,6-dicloro-2- (2-metoxi-etoxi)- 1,3,5-triacina	amarillo dorado
11	"	"	4,6-dicloro-2- (2-metoxi-pro- poxi)-1,3,5- triacina	"
12	ácido 2-naftilamin- 3,6,8-trisulfónico	1-amino-3- ureido-ben- ceno	4,6-dicloro-2- (2-propiloxi- etoxi)-1,3,5- triacina	amarillo dorado
13	"	"	4,6-dicloro-2- [2-(2-metoxi- etoxi)-etoxi]- 1,3,5-triacina	"
14	"	"	4,5-dicloro-2- (1-metil-2-me- toxi-etoxi)-1, 3,5-triacina	"
15	"	"	4,6-dicloro-2- benciloxi-1,3, 5-triacina	"
16	"	"	4,6-dicloro-2- ciclohexiloxi- 1,3,5-triacina	"
17	"	1-amino-3- ureido-6- metilbence- no	4,6-dicloro-2- metoxi-1,3,5- triacina	amarillo rojizo
18	"	1-amino-3- ureido-6- metoxiben- ceno	"	anaranjado



	I	II	III	IV
19	ácido 2-naftilamin 3,6,8-trisulfónico	1-amino-3- ureido-6- metoxiben- ceno	4,6-dicloro-2- (2-etoxi-etoxi)- 1,3,5-triacina	anaranjado
20	"	1-amino-3- ureido-ben- ceno	4,6-dicloro-2- butiloxi-1,3,5- triacina	amarillo dorado
21	"	"	4,6-dicloro-2- (2-metil-propi- loxi)-1,3,5-tria- cina	"
22	"	"	4,6-dibromo-2-mo- toxi-1,3,5-tria- cina	"
23	"	"	4,6-dicloro-2-te- trahidrofurfuri- loxi-1,3,5-tria- cina	"

Prescripción tintórea:

Se disuelven en 100 partes de agua 2 partes del colorante obtenido según el ejemplo, con adición de 0,5 partes de sodio m-nitrobencensulfónico. Con la solución obtenida se impregna un tejido de algodón de modo que éste retenga el 75 % en relación a su peso y luego se le seca. A continuación se impregna el tejido con una



- solución, calentada a 20°, que contiene por litro 5 g de hidróxido sódico y 300 g de cloruro sódico, se le exprime hasta el 75 % de retención respecto al peso, se vaporiza la tintura durante 20 a 30 segundos a temperatura de 100 a 101°, se la enjuaga, se la enjabona durante un cuarto de hora en una solución hirviente al 0,3% de un detergente desionizado, se aclara y se seca.
- 5.

Prescripción tintórea:

10. Con agitación rápida, se deslían 2 partes del colorante preparado según el ejemplo en 100 partes de un espesamiento generatriz que contiene 45 partes de espesamiento de alginato sódico al 5 %, 32 partes de agua, 20 partes de urea, 1 parte de sodio m-nitrobencensulfónico y 2 partes de bicarbonato sódico.
15. Con la pasta de estampar así obtenida se estampa en una estampadora de rodillos un tejido de algodón y se vaporiza éste a 100° durante 1 a 2 minutos en vapor saturado. Luego se enjuaga a fondo en agua fría y agua caliente el género estampado, lo que hace que se desprendan muy fácilmente de la fibra las porciones no fijadas químicamente, y a continuación se seca.
- 20.



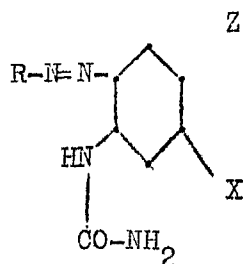
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las demandas de patentes suizas núm. 7296/68 del 17 de Mayo de 1.968 y núm. del 10 de

5. Abril de 1.969.

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos, caracterizado por prepararse colorantes monoazoicos de la fórmula

10.



15.

en la que

R significa un radical trisulfonaftílico-(2),
Z significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico o alcoílico de peso molecular bajo,
y

20.

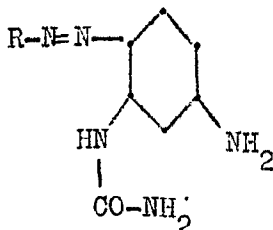
X significa el radical de una 4-cloro (o bromo)-2-alcoxi-1,3,5-triacina ligada por medio de un puente -NH,

por condensación de los respectivos colorantes aminomonoazóicos con 4,6-dicloro (o dibromo)-2-alcoxi-1,3,5-triacinas.



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como materias de partida colorantes de la fórmula

5.



10.

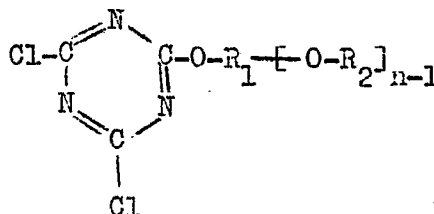
en la que

R significa un radical 4,6,8-, 3,6,8- o 3,5,7-trisulfonaftílico-(2).

15.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado por hacerse reaccionar los colorantes amino-azoicos indicados con 4,6-dicloro-1,3,5-triacinas de la fórmula

20.



en la que

n es 1 ó 2;

R₁ significa un radical alquílico; y

25.

R₂ significa un radical alquílico o alcoxialquílico con un total de 6 átomos de carbono a lo

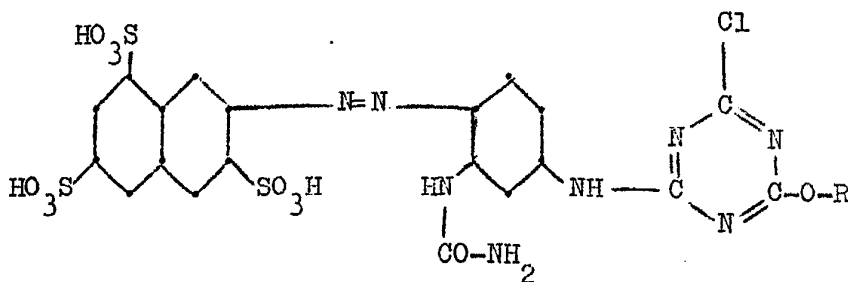


sumo.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por hacerse reaccionar los colorantes aminomonoazoicos indicados con 4,6-dicloro-1,3,5-triacinas que llevan en posición 2 el radical, ligado por medio del átomo de oxígeno, de un alcohol secundario de peso molecular bajo o de un monoéter de un dialcohol.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar los colorantes indicados en la reivindicación 2 con 2-(1-metil-etoxi)-4,6-diclorotriacina o con 2-(2-aleoxi-etoxi)-4,6-diclorotriacina, en la proporción molecular de 1 : 1 aproximadamente.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se preparan colorantes monoazoicos de la fórmula



en la que

R significa un radical alquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo.



7.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 16 de Mayo de 1.969

p. a.

JAMME ISERN
D. P.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ