



382193

382193

PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI Case D.21374/21549(3) Spain.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>2.09</u>
SUBCLASE <u>B</u>

*Memoria Descriptiva*  
*sobre:*

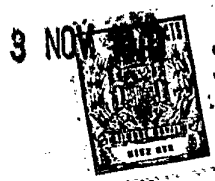
Procedimiento para la preparaci3n de tintes azoicos solubles en agua.

=====

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

=====

Esta invenci3n se relaciona con un procedimiento para preparar tintes reactivos y, m3s particularmente, para preparar tintes azoicos solubles en agua que contienen grupos reactivos con las fibras y que son particularmente valiosos para teñir materiales



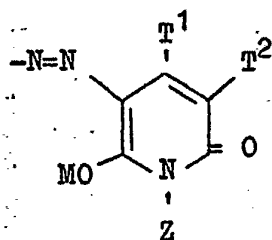
textiles de poliamida y de celulosa.

Se ha descubierto que los compuestos solubles en agua que contienen un número suficiente de grupos ácido sulfónico para proporcionar solubilidad en agua, uno o mas grupos reactivos con celulosa y al menos un radical 3-azo-2-hidroxi-6-piridona, son valiosos tintes capaces de procurar fuertes matices de una excelente solidez sobre materiales textiles de celulosa, lana ó poliamida.

5.

Tales tintes pueden caracterizarse, por ejemplo, por la presencia de por lo menos un grupo ácido sulfónico, como mínimo un grupo reactivo con celulosa y al menos un grupo de la fórmula:

10.



(I)

en la que Z representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo o heterocíclico que puede estar sustituido; T<sup>1</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo CN, COOR<sup>1</sup>, CONR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, COR<sup>1</sup> u OH ó un radical alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo ó heterocíclico que puede estar sustituido, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno independiéntemente, representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo ó heterocíclico que puede estar sustituido ó el grupo -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> representa el radical de un compuesto heterocíclico de 5 ó 6 miembros en el anillo; T<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo CN, COOR<sup>1</sup>, CONR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> ó COR<sup>1</sup> ó un radical alquilo, aralquilo, cicloalquilo, ari-

15.

20.

25.



lo ó heterocíclico que puede estar sustituido, y M representa un átomo de hidrógeno o un átomo metálico que forma parte de un sistema complejo-metálico en el tinte.

5. A lo largo de toda la Memoria los términos "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" se utilizan para denotar radicales alquilo y alcoxi que contienen respectivamente de 1 a 4 átomos de carbono.

10. Los radicales alquilo opcionalmente sustituidos representados por Z, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son con preferencia radicales alquilo inferior opcionalmente sustituidos, y como ejemplos específicos de tales radicales pueden mencionarse metilo, etilo, n-propilo y n-butilo, hidroxialquilo inferior tal como β-hidroxietilo, alcoxi(inferior)alquilo(inferior) tal como β-(metoxi ó etoxi)etilo, cianometilo, carbamoilmetilo, carbetoximetilo y acetilmetilo.

15. Como ejemplos de radicales aralquilo representados por Z, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden mencionarse bencilo y β-feniletilo. Como un ejemplo de radicales cicloalquilo representados por Z, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> puede mencionarse ciclohexilo. Los radicales arilo opcionalmente sustituidos representados por Z, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son con preferencia radicales fenilo opcionalmente sustituidos y como ejemplos específicos de tales radicales pueden mencionarse fenilo, toliilo, clorofenilo, carboxifenilo, metoxifenilo y sulfofenilo. Los radicales heterocíclicos opcionalmente sustituidos representados por Z, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son con preferencia anillos heterocíclicos de 5 y 6 miembros opcionalmente sustituidos, y

20.

25.

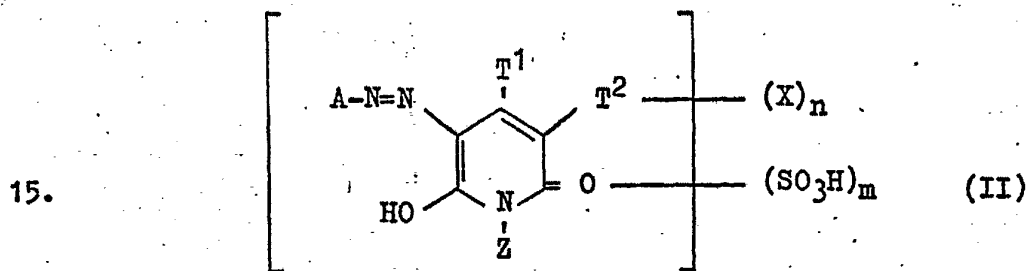
30.



como ejemplos específicos de tales radicales pueden mencionarse 2-piridilo, 2-tiazolilo, 1-piperidinilo y 1-morfolinilo.

5. Como ejemplos de anillos heterocíclicos de 5 y 6 miembros que contienen nitrógeno, formados por R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y el átomo de nitrógeno conjuntamente, pueden mencionarse piperidina, morfolina, piperazina y pirrolidina.

10. Una clase de tintes azoicos solubles en agua, obtenidos por el procedimiento de la invención, son los tintes monoazoicos representados por la fórmula:



20. en la que A representa un nucleo bencénico o naftalénico; X es un grupo reactivo con la fibra; Z, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se definen como anteriormente; n es un entero positivo de al menos 1; m es un entero positivo de por lo menos 1.

25. Los tintes azoicos, obtenidos por el procedimiento de la invención, pueden existir en diversas formas tautómeras; por conveniencia, los tintes solamente han sido formulados en una de estas formas tautómeras, pero deberá comprenderse que esta memoria se relaciona con los tintes en cualesquiera de las posibles formas tautómeras.

30. El radical representado por A es un nucleo naf-



talénico ó un nucleo bencénico preferiblemente portan-  
do por lo menos un grupo ácido sulfónico ó ácido car-  
boxílico y opcionalmente otros sustituyentes tales co-  
mo cloro, bromo, alquilo inferior tal como metilo, al-  
coxi inferior tal como metoxi, ciano, nitro, acetilami-  
no o un grupo X reactivo con la fibra.

10. Todavía una clase adicional de tintes, obtenidos  
por el procedimiento de la invención, son los tintes  
diazocicos representados por la fórmula (2) en la que  
A significa un radical de las series azobencénica, azo  
naftalénica ó fenilazonaftalénica.

15. La invención también se relaciona con tintes dia-  
zoicos que pueden considerarse como 2 moléculas de los  
tintes de fórmula (2) unidas conjuntamente a través del  
radical A mediante un enlace directo o un átomo o grupo  
de puente, tales como -O-, -S-, -NH-, -CH=CH-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-,  
-CONH- ó -NHCONH-.

20. Cuando el radical A contiene un grupo metalizable,  
porejemplo, un grupo hidroxilo ó ácido carboxílico, en po-  
sición orto con respecto al grupo azoico, dichos tintes  
pueden formar entonces complejos metálicos, y tales com-  
plejos metálicos constituyen clases ulteriores de tintes  
de la invención.

25. El grupo reactivo con la fibra representado por  
X en los tintes de la presente invención es un radical  
1:3:5-triazin-2-ilamino que contiene un átomo de bromo  
y, sobre todo, un átomo de cloro en una de las posi-  
ciones 4 y 6, estando sustituido el tercer átomo de  
carbono del anillo de triazina por un grupo amina op-  
cionalmente sustituido, tales como metilamino, dietil-

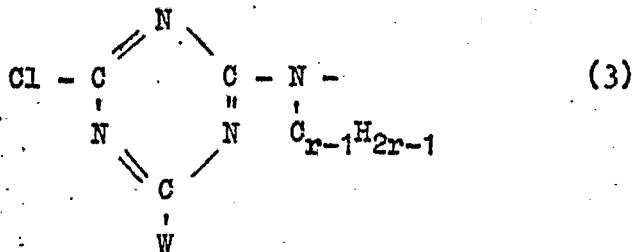
30.

- 6 - 382193 - 3



amino, ciclohexilamino y anilino y N-alquilanilino y derivados sustituidos de los mismos tales como anisidino, toluidino, carboxilanilino, sulfoanilino, disulfoanilino y naftlamino sulfonado.

5. Así, una clase preferida de los tintes azoicos, obtenidos por el procedimiento de la invención, comprende aquellos tintes que contienen como grupo reactivo con la fibra un grupo de la fórmula.



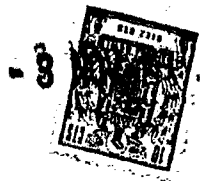
10. en la que r es 1 ó 2 y W es un grupo amino opcionalmente sustituido.

15. Los grupos amino opcionalmente sustituidos representados por W son con preferencia grupos alquilamino, anilino ó N-alquilanilino opcionalmente sustituidos, por ejemplo: metilamino, etilamino,  $\beta$ -hidroxietyl amino, di-( $\beta$ -hidroxietyl)amino,  $\beta$ -metoxietyl amino,  $\beta$ -sulfatoetyl amino, anilino, o-, m- y p-sulfoanilino, 4- y 5- sulfo-2-carboxianilino, 4- y 5- sulfo-2-metoxianilino, 4- y 5-sulfo-2-metil-anilino, 4- y 5- sulfo-2-cloroanilino, 2,4-, 2,5- y 3,5-disulfoanilino, N-metil-m- y p-sulfoanilino.

20. Si se desea, el grupo reactivo con la fibra puede ser del tipo:





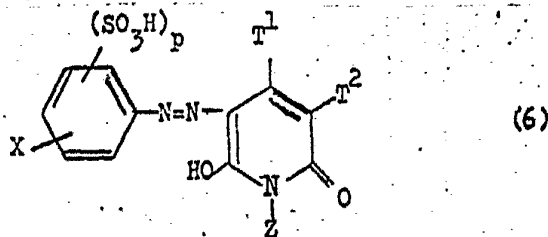


en la que r, p y q son cada una, independientemente, 1 ó 2, y W y Q se definen como anteriormente.

5. El grupo W, como anteriormente se ha definido, incluye dentro de su alcance grupos que contienen un sistema cromofórico enlazado al átomo de carbono del anillo de triazina a través de -NH-. Tal sistema cromofórico es preferentemente de las series azoica, antraquinónica o ftalocianínica.

10. Así, la invención también incluye dentro de su alcance tintes que pueden considerarse como comprendiendo 2 moles de tintes de fórmula (2) que contienen cada uno un grupo monohalo-triazinilamino como grupo reactivo con la fibra y que están enlazados conjuntamente a través del tercer átomo de carbono de cada anillo de triazina mediante un grupo de puente divalente.
- 15.

Una clase de tintes monoazoicos, obtenidos por el procedimiento de la invención, comprende los tintes que, en una de las posibles formas tautómeras, están representados por la fórmula:

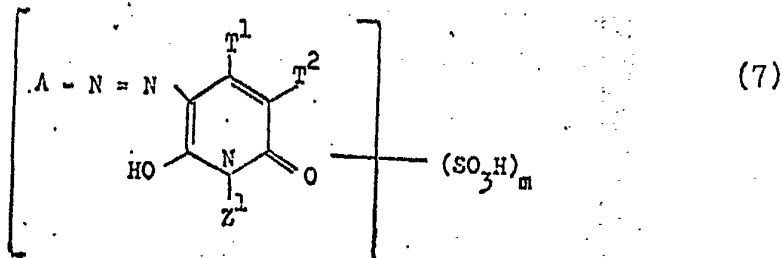


20. en la que T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> y Z se definen como anteriormente, el grupo reactivo con la fibra representado por X está unido al anillo bencénico en posición meta ó para con respecto al grupo azo, y p es 1 ó 2.

Una segunda clase de tintes monoazoicos obtenidos



por el procedimiento de la invención, puede representarse por la fórmula:



5. en la que A representa un nucleo bencénico o naftalénido, Z<sup>1</sup> representa un radical alifático que contiene un átomo de nitrógeno al cual se encuentra unido un grupo reactivo con la celulosa de la clase antes descrita. T<sup>1</sup> y T<sup>2</sup> se definen como anteriormente y m es un entero positivo.

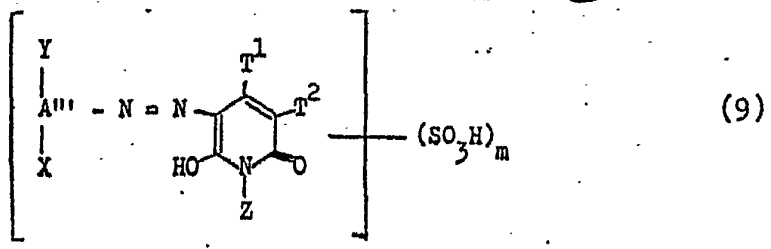
10. Preferentemente, Z<sup>1</sup> representa un radical alquileo de 2 a 6 átomos de carbono que porta un grupo amino en el átomo ω-carbono, cuyo grupo amino porta a su vez el grupo reactivo con celulosa.

15. El radical representado por A en la fórmula (7) es un nucleo naftalénico o bencénico, preferiblemente portando por lo menos un grupo ácido sulfónico ó ácido carboxílico y opcionalmente otros sustituyentes tales como cloro, bromo, alquilo inferior tal como metilo, alcoxi inferior tal como metoxi, ciano, nitro, acetilamino, o un grupo reactivo con celulosa.

20. Todavía, una clase adicional de tintes monoazoicos, obtenidos por el procedimiento de la invención, puede representarse por la fórmula (7) en la que A, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> y m se definen como anteriormente pero Z<sup>1</sup> representa



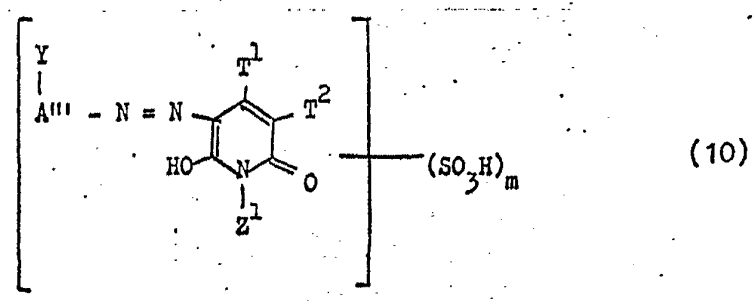
382193



en la que Y significa un grupo hidroxilo o ácido carboxílico, A''', representa un nucleo bencénico o naftalénico que tiene a Y en posición orto con respecto al grupo azo, y X, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, Z y m se definen como anteriormente.

5.

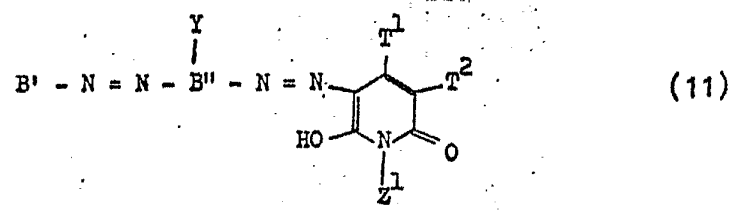
(2) complejos de cobre y níquel 1:1 y complejos de cromo y cobalto 1:2 de compuestos monoazoicos de fórmula:



en la que Y, A''', T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, Z<sup>1</sup> y m<sup>se</sup> definen como anteriormente.

10.

(3) complejo de cobre y níquel 1:1 de compuestos diazoicos de fórmula:

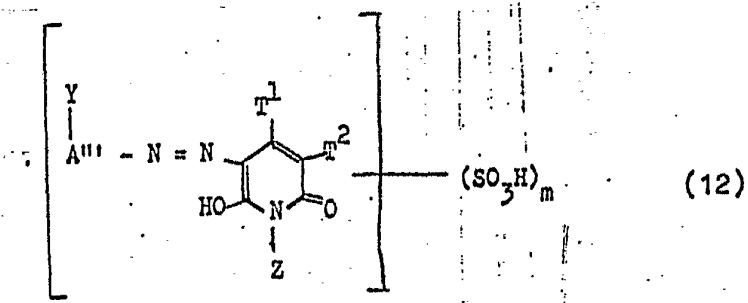


en la que B' representa un nucleo bencénico o naftalé-



nico que contiene por lo menos uno y preferiblemente mas de un grupo SO<sub>3</sub>H, B'' representa un nucleo 1,4-fenileno que puede también estar sustituido por CH<sub>3</sub> ó CH<sub>3</sub>O, e Y, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> y Z<sup>1</sup> se definen como anteriormente.

- 5. (4) complejos de cobalto y cromo conteniendo 1 mol de un compuesto monoazoico de fórmula:



en la que A''', Y, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, Z y m se definen como anteriormente y 1 mol de un ligando de polidentato que contiene el grupo reactivo con celulosa.

- 10. En las clases anteriores, el grupo reactivo puede tomar cualquiera de las formas representadas por las fórmulas 3, 4 y 5.

- 15. La invención proporciona un procedimiento para la preparación de los nuevos tintes azoicos reactivos con la fibra de la invención, que se caracteriza por la reacción del tinte correspondiente que contiene al menos un nucleo 1:3:5-triazina sustituido por dos átomos de cloro, con amoniaco o la amina primaria o secundaria apropiada, bajo tales condiciones que uno de los átomos de cloro enlazados a cada nucleo 1:3:5-triazina sea reemplazado por un grupo amino opcionalmente sustituido.

- 20. Los tintes empleados en el procedimiento anterior pueden obtenerse por los procesos descritos en la soli-



cidad de patente española No. 371.853 y en la solicitud de patente española No. 371.854.

5. En general, este reemplazamiento puede efectuarse calentando una mezcla de amoníaco o la amina y el tinte en solución acuosa, a una temperatura del orden de 30 a 60°C aproximadamente, manteniendo el pH de la solución entre 6 y 8 por la adición de un álcali para neutralizar el cloruro de hidrógeno liberado a medida que se forma.

10. Este procedimiento se ilustra por los siguientes ejemplos en los que las partes se indican en peso.

EJEMPLO 1

15. Una solución de la sal sódica de 26,8 partes del ácido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico en 500 partes de agua, se mezcla con 50 partes de una solución 2N de nitrito sódico y se enfría a 0 hasta -3°C. Se añaden entonces 30 partes de ácido clorhídrico concentrado y la sal de diazonio se agita durante 30 minutos a 0°C. Cualquier ácido nitroso residual se destruye por la adición de ácido sulfámico. El cloruro de diazonio así
20. obtenido se añade a una solución neutra de 17,8 partes de 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona en 600 partes de agua a 0-4°C, con agitación, y el pH se ajusta lentamente a 7-7,5 hasta completarse la copulación. La solución así obtenida se mezcla con 18,5 partes de
25. cloruro cianúrico en polvo a 0-8°C y la mezcla se agita a pH 5-6 hasta que el grupo amino del azo-compuesto ha reaccionado completamente. La solución que contiene al colorante de dicloro-s-triazinilo se mezcla con una solución de la sal sódica de 17,5 partes de ácido sulfaní-
30. lico en 200 partes de agua y la mezcla se agita a pH 5-6,

382193



a 30-40°C, hasta que uno de los átomos de cloro del colorante de dicloro-s-triazinilo ha reaccionado completamente. El colorante se precipita por la adición de cloruro sódico, se filtra y se seca.

5. Cuando se aplica a materiales textiles de algodón y de rayón de viscosa, el colorante rinde brillantes tonalidades amarillo-rojizas que poseen una excelente solidez a los tratamientos en húmedo, tales como al lavado y a la luz.

10. EJEMPLO 2

En lugar de 26,8 partes del componente diazoico usado en el ejemplo 1, se utilizan 26,8 partes de ácido 1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico, obteniéndose un colorante amarillo-verdoso.

15. EJEMPLO 3

Se condensan 18,5 partes de cloruro cianúrico con 26,8 partes de ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico a 0-4°C/pH 4,5 y el intermediario de dicloro-s-triazinilo se diazota y copula con 17,8 partes de 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona de modo similar al ejemplo 1. El colorante de dicloro-s-triazinilo así obtenido se hace reaccionar con 13,4 partes de ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico a 30-40°C/pH 5-7 hasta que un átomo de cloro de cada 2 moles del tinte de dicloro-s-triazina ha reaccionado completamente para dar un colorante de bis-(monocloro-s-triazinilo) el cual se aísla entonces mediante la adición de cloruro sódico.

25. El colorante tiñe al algodón y rayón de viscosa en brillantes tonalidades amarillo-verdosas que muestran una excelente solidez a los tratamientos en húmedo, tal

30.

382193



como al lavado, y a la luz.

EJEMPLO 4

5. En lugar de las 13,4 partes del ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico empleado en el ejemplo 3, se utilizan 20,1 partes de ácido 4,4'-diamino-difenilurea-2,2'-disulfónico, obteniéndose un colorante similar.

EJEMPLO 5

10. El colorante de dicloro-s-triazinilo obtenido por diazotación y copulación del producto de condensación entre 18,5 partes de cloruro cianúrico y 26,8 partes de ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico con 17,8 partes de 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, se hace reaccionar a 30-40°C/pH 5-7 con el producto de condensación obtenido por reacción de 18,5 partes de cloruro cianúrico con 18,8 partes de ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico y 17,3 partes de ácido metanílico, hasta que un átomo de cloro del colorante de dicloro-s-triazinilo ha reaccionado completamente. El colorante de bis-(monocloro-s-triazinilo) se aísla por la adición de cloruro sódico. El mismo tiñe al algodón y rayón de viscosa en brillantes tonalidades amarillo-verdosas que poseen una excelente solidez al lavado y a la luz.
- 15.
- 20.

25. Pueden obtenerse otros ejemplos, similares al descrito en el ejemplo 5, cuando el producto de proporciones equimolares de cloruro cianúrico y la diamina de la columna II se diazota y copula con el componente de copulación de la columna III. El compuesto monoazoico se hace reaccionar luego con una proporción equimolar del producto de la condensación de 1 mol del compuesto heterocíclico.
- 30.



co de la columna IV y 1 mol de la diamina de la columna V.

Ejemplo	II	III	IV	V	Tonalidad
6	ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-pirid-2-ona	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	Amarillo-verdoso
7	"	1-(3'-metoxipropil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-pirid-2-ona	"	"	"
8	"	1-etil-3-amino-carbonil-4-metil-6-hidroxi-pirid-2-ona	"	"	"
9	"	"	2,4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfoanilino)-s-triazina	"	"
10	"	"	2,4,6-tricloro-pirimidina	"	"
11	"	"	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"	"
12	"	"	2,4-dicloro-6-(3'-sulfoanilino)-s-triazina	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	"
13	"	"	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina	"	"
14	"	"	2,4-dicloro-6-β-hidroxi-etil-amino-s-triazina	ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	"
15	"	"	"	ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	"
16	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	"	"	"	"



Ejemplo	II	III	IV	V	Tonalidad
17	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	1-etil-3-amino-carbonil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	2,4-dicloro-6-β-hidroxi-etil-amino-s-triazina	ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	Amarillo-verdoso
18	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	"	"	"	verdoso
19	"	3-aminocarbonil-4-metil-2,6-dihidroxipiridina	"	"	"
20	"	3-metilamino-carbonil-4-metil-2,6-dihidroxipiridina	"	"	"
21	ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	1-etil-3-fenilaminocarbonil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina	ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	Amarillo verdoso
22	"	1-etil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	cloruro cianúrico	etilendiamina	"
23	"	"	2,4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfoanilino)-s-triazina	hidrazina	"
24	"	"	"	N-metilhidrazina	"
25	"	"	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina	ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	"
26	"	"	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	"
27	"	4-metil-2,6-hidroxipiridina	2,4-dicloro-6-(4'-sulfofenoxi)-s-triazina	ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	"

382193



EJEMPLO 28

5. Se condensan 9,3 partes de cloruro cianúrico con 13,4 partes de ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico, a 0-4°C/pH 4-5, y el compuesto de dicloro-s-triazinilo se diazota y copula con 9,8 partes de 1-etil-3-aminocarbonil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, en forma similar al ejemplo 3.

10. Una solución de 9,4 partes de ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico en 150 partes de agua, se neutraliza con una solución diluida de sosa caústica y la mezcla se agita a 30-40°C y se mantiene a un pH de 5-7 hasta que un átomo de cloro del grupo de dicloro-s-triazina ha sido reemplazado.

15. La solución se enfría a 0-4°C y se agita vigorosamente, añadiéndose una solución de 9,3 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona. La mezcla resultante se agita a 0-4°C durante 2 horas, manteniéndose el pH en 5-7, se añaden entonces 18 partes de licor amoniacal (s.g. 0,88) y la mezcla se calienta a 30°C y se agita a 30-40°C durante 30 minutos. El pH se ajusta entonces a 6,5 con ácido clorhídrico (36° Tw) y el colorante se precipita por la adición de cloruro sódico al 15 % p/v. El precipitado se filtra, se lava con una solución al 10 % de cloruro sódico y se seca en vacío a 40°C. Tras el análisis del mismo, se encontró que contenía 1,95 moles de cloro por mol de colorante. Este produce brillantes tonalidades amarillo-verdosas cuando se aplica a celulosa teniendo una buena solidez al lavado y a la luz.

30. Pueden obtenerse ulteriores ejemplos, similares

382193



- en tonalidad al obtenido en el ejemplo 28, por condensación de 1 mol de la diamina de la columna II con un mol de cloruro cianúrico, diazotación del producto y copulación con un mol del componente de copulación indicado en la columna III, haciéndose reaccionar el producto sucesivamente con un mol de la diamina de la columna IV, un mol de cloruro cianúrico y un mol del compuesto de la columna V.

Ejemplo	II	III	IV	V
29	ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	1-etil-3-aminocarbonil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	amoníaco
30	"	"	ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	"
31	"	"	ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	etilamina
32	"	1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	amoníaco
33	"	"	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	etanolamina
34	"	"	ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	amoníaco
35	"	"	ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	"
36	"	1-etil-3-(diethylaminocarbonil)-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	"
37	"	1-etil-4-metil-2,6-dihidroxipiridina	"	"
38	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	1-etil-3-aminocarbonil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	"



Ejem plo	II	III	IV	V
39	ácido 1,3-fenilen diamina-4-sulfóni co	1-(3'-metoxipropil) -3-aminocarbonil-6- hidroxipirid-2-ona	ácido 1,3-fenilen diamina-4-sulfóni co	etanolami na

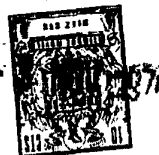
#### EJEMPLO 40

Una solución de 13,4 partes de ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico en 100 partes de agua, a 0-5°C, pH 5,0, se añade rápidamente a una suspensión agitada, preparada por adición de una solución de 9,25 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona a una mezcla de 60 partes de agua y 60 partes de hielo. La mezcla se agita a 0-5°C durante 2 horas, mientras que el pH se mantiene en 4-5 por la adición gradual de una solución 2N de carbonato sódico.

A la solución, se añaden entonces 15 partes de una solución de ácido clorhídrico (S.G. 1,18) y la mezcla se diazota por la adición de una solución de 3,45 partes de nitrito sódico en 25 partes de agua. El intermediario de dicloro-triazinilo se copula entonces a 8,9 partes de 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-2-piridona, en forma similar a la del ejemplo 3.

A la solución de reacción se añade una solución neutra de 31,75 partes de la sal trisódica del ácido 1-amino-4(4'-aminoanilino)antraquinona-2,3',5-trisulfónico en 300 partes de agua. La mezcla de reacción se agita entonces y se calienta a 55-60°C, durante 6 horas, mientras que el pH de la mezcla de reacción se mantiene

382193



- en 6-7 por la adición gradual de una solución 2N de carbonato sódico. Se añaden 190 partes de cloruro sódico y la mezcla se agita y se deja enfriar a temperatura ambiente. El colorante precipitado se filtra, se lava sobre el filtro con 200 partes de una solución al 25 % p/v de cloruro sódico y finalmente se seca en vacío a 25°C.
- 5.

- El producto demostró contener por análisis 0,95 átomos de cloro hidrolizable por molécula de colorante y cuando se aplicó a textiles celulósicos junto con un agente aceptor de ácido produjo unas fuertes tonalidades verdes, sólidas a la luz y a los tratamientos en húmedo.
- 10.

EJEMPLO 41

- Una solución de 13,4 partes de ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico en 100 partes de agua, a 0-5°C, pH 5,0, se añade rápidamente a una suspensión agitada de 9,25 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona y 120 partes de agua de hielo. La mezcla se agita a 0-5°C durante 2 horas, mientras que el pH se mantiene en 4-5 por la adición gradual de una solución 2N de carbonato sódico. A la solución se añaden entonces 15 partes de una solución de ácido clorhídrico (S.G. 1,18) y la mezcla se diazota por la adición de una solución de 3,45 partes de nitrito sódico en 25 partes de agua. El intermediario de dicloro-s-triazinilo se copula entonces a 8,9 partes de 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-2-piridona, en forma similar a la del ejemplo 3.
- 15.
- 20.
- 25.

- A la solución de reacción se añade una solución neutra de 26,6 partes de la sal disódica del ácido 1-amino-4(3'-aminoanilino)antraquinona-2,4'-disulfónico en 250 partes de agua. La mezcla de reacción se agita entonces
- 30.

- 22 382193



ces y se calienta a 55-60°C durante 7 horas, mientras que el pH de la mezcla de reacción se mantiene en 6-7 por la adición gradual de una solución 2N de carbonato sódico. Se añaden 200 partes de cloruro sódico y la solución se agita y se deja enfriar a temperatura ambiente. El colorante precipitado se filtra, se lava sobre el filtro con una solución de 60 partes de cloruro sódico en 200 partes de agua y finalmente se seca en vacío a 20°C.

5. El producto demostró contener por análisis 0,9 átomos de cloro hidrolizable por molécula de colorante y cuando se aplicó a textiles celulósicos junto con un agente aceptor de ácido produjo unas fuertes tonalidades verde oliva sólidas a la luz y a los tratamientos en húmedo.

10.

#### EJEMPLO 42

15. Una solución de 13,4 partes de ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico en 100 partes de agua, a 0-5°C, pH 5,0, se añade rápidamente a una suspensión agitada preparada por adición de una solución de 9,25 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona a 120 partes de agua de hielo. La mezcla se agita a 0-5°C durante 2 horas, mientras que el pH se mantiene en 4-5 por la adición gradual de una solución 2N de carbonato sódico. A la solución se añaden entonces 15 partes de una solución de ácido clorhídrico (S.G. 1,18) y la mezcla se diazota por la adición de una solución de 3,45 partes de nitrito sódico en 25 partes de agua. El intermediario de dicloro-s-triazinilo se copula entonces a 8,9 partes de 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-2-piridona, en forma similar a
- 20.
- 25.
- 30.

382193



la del ejemplo 3.

La solución amarillo-verdosa resultante se agita y se añade una solución neutra de 9,4 partes de ácido p-fenilendiamina-0-sulfónico en 100 partes de agua.

5. La mezcla de reacción se agita entonces a 35-40°C, durante 2 horas, mientras que el pH de la mezcla de reacción se mantiene en 6-7 por la adición gradual de una solución 2N de carbonato sódico.

10. A la solución resultante se añade una solución tamizada del colorante preparado por la adición de una solución de 31,7 partes de la sal trisódica del ácido 1-amino-4(4'-aminoanilino)antraquinona-2,3',5-trisulfónico en 250 partes de agua a una suspensión agitada de 9,25 partes de cloruro cianúrico en 50 partes de acetona y 100 partes de agua a 0-5°C, la mezcla se agita durante 30 minutos mientras el pH se mantiene en 4-5 por la adición gradual de carbonato sódico 2N. La mezcla de reacción se agita y se calienta a 55-60°C, durante 5 horas, mientras el pH se mantiene en 6-7 por la adición gradual de carbonato sódico 2N. Se añaden 250 partes de cloruro sódico y la mezcla se agita y se deja enfriar a temperatura ambiente.

25. El colorante precipitado se filtra, se lava sobre el filtro con una solución de 60 partes de cloruro sódico en 200 partes de agua y finalmente se seca en vacío a 25°C. El producto resultó contener, según análisis, 2 átomos de cloro hidrolizable por molécula de colorante y cuando se aplicó a fibras celulósicas junto con un agente aceptor de ácido rindió fuertes tonalidades verdes, sólidas a la luz y a los tratamientos en húmedo.
- 30.

382193



Por sustitución de cantidades equimolares de los compuestos indicados en la columna II por el ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico utilizado en el ejemplo anterior, de cantidades equimolares de los compuestos indicados en la columna V por el ácido p-fenilendiamina-o-sulfónico y de cantidades equimolares de los compuestos indicados en la columna VI por el derivado de dicloro-s-triazinilo de ácido 1-amino-4(4'-aminoanilino)antraquinona-2,3',5-trisulfónico empleado en el ejemplo anterior, se obtiene una serie de colorantes verde-oliva de propiedades similares.

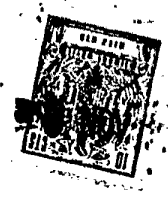
Ejemplo No.	II	III	IV	V	VI	VII
43	ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	Cloruro cianúrico	1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-2-piridina	ácido p-fenilendiamina-6-sulfónico	ácido 1-amino-4(3'-aminoanilino)-antraquinona-2,4'-disulfónico	Oliva
44	ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	"	"	ácido m-fenilendiamina-4-sulfónico	ácido 1-amino-4(4'-metilaminoanilino)-antraquinona-2,3'-disulfónico	"
45	ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	"	"	"	ácido 1-amino-4(2',4',6'-trimetil-3'-aminoanilino)-antraquinona-2,3'-disulfónico	"
46	"	"	"	ácido p-fenilendiamina-o-sulfónico	ácido 1-amino-4(4'-aminoanilino)-antraquinona-2,3'-disulfónico	Verde
47	ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	"	"	ácido 4-amino-N-metilamina-2-sulfónico	ácido 1-amino-4(4"-aminodifenilamino)-antraquinona-2,2",3'-trisulfónico	Oliva



382193

EJEMPLO 48

- Una mezcla de 11,7 partes de ácido 6-nitro-2-aminofenol-4-sulfónico, 150 partes de agua y 15 partes de ácido clorhídrico (36° Tw), se agita a 0-5°C y se añade
5. una solución 2N de nitrito sódico hasta que persista un ligero exceso de ácido nitroso. El exceso de ácido nitroso se elimina por adición de una solución acuosa al 10 % de ácido sulfámico y la suspensión resultante se añade a una solución preparada por adición de hidróxido
10. sódico (40 %) a una suspensión de 12,05 partes de 1-(3'-aminofenil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona en 150 partes de agua hasta que la solución está casi completa y a continuación se añaden 20 partes de acetato sódico cristalino.
15. La mezcla se agita a 5-10°C durante 5 horas y el precipitado se recoge por filtración y se lava con una solución acuosa al 5 % de cloruro sódico.
- Una mezcla del compuesto monoazoico así obtenido,
20. 12 partes de acetato de cromo y 150 partes de agua, se agita y refluje durante una hora, hasta que se completa la formación del complejo de 1:2-cromo. La solución se enfría a 10°C y el complejo se precipita por la adición de cloruro sódico y se filtra y lava con una solución acuosa al 10 %, enfriada con hielo, de cloruro sódico,
25. antes de secarse a 40°C.
- A una suspensión preparada por adición de una solución de 5,0 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona a una mezcla de 50 partes de hielo y 50 partes de agua, se añade una solución de 6,06 partes del
30. complejo de 1:2-cromo preparado como se describe mas arriba



5. ba en 150 partes de agua, a 5°C y pH 6,5 y la mezcla se agita a 0-5°C durante una hora, manteniéndose el pH en 6-7 por medio de la adición de carbonato sódico, según sea necesario. A la solución resultante se añade una solución de 4,34 partes de ácido anilina-3-sulfónico en 100 partes de agua, y pH 6,5, y la mezcla se agita a 30°C durante 1 hora, manteniéndose el pH en 6-7 por la adición de carbonato sódico según sea necesario.

10. La solución se enfría a 10°C y el colorante se precipita por la adición de cloruro sódico, se recoge por filtración y se seca en vacío a 40°C. Tras análisis, el colorante contiene 2,2 átomos de cloro hidrolizable por mol del colorante.

15. Cuando se aplica a celulosa, el colorante proporciona unas tonalidades rojas, sólidas al lavado y a la luz.

EJEMPLO 49

20. Una solución de 23,4 partes de ácido 2-amino-6-nitrofenol-4-sulfónico en 450 partes de agua conteniendo 50 partes de nitrito sódico acuoso 2N, se añade a 150 partes de ácido clorhídrico 2N a 0-4°C para dar una solución amarilla de sal de diazonio. Esta se añade a una solución neutra de 17,8 partes de 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona en 500 partes de agua y el pH se eleva lentamente a 7,5 por la adición de hidróxido sódico 2N. El colorante azoico amarillo se hace reaccionar luego con 20 partes de acetato de cromo, a pH 5,5-6,0, por calentamiento a 95-100°C, durante una hora. La solución roja del complejo de 1:2-cromo se filtra y se trata con 40 partes de cristales de sulfito sódico, añadido

25.

30.

382193



5. en porciones, en una hora, a 90°C/pH 7-8. La mezcla se filtra, se enfría, se acidifica con 50 partes de ácido clorhídrico concentrado al rojo Congo en el complejo de 1:2-cromo aislado por la adición de sal, se filtra y se lava con un poco de acetona.

10. Se hacen reaccionar 16,1 partes del anterior complejo de 1:2-cromo con 7,4 partes de cloruro cianúrico, a 0-5°C/pH 5-6, y 7,0 partes de ácido metanílico a 30-40°C/pH 5-6,5 para dar un colorante que tinte y estampa el algodón y rayón de viscosa en tonalidades rojo ladrillo que poseen una excelente solidez al lavado y a la luz.

EJEMPLO 50

15. En lugar de las 23,4 partes del ácido 2-amino-6-nitrofenol-4-sulfónico utilizadas en el ejemplo 49, se emplean 23,4 partes de ácido 2-amino-4-nitrofenol-6-sulfónico, con lo cual se obtiene un colorante similar.

EJEMPLO 51

20. En lugar de las 7,0 partes de ácido metanílico utilizadas en el ejemplo 49, se emplean 0,88 partes de amoníaco, a 30-40°C/pH 8,5-9, con lo cual se obtiene un colorante similar.

EJEMPLO 52

25. Una solución de 13,4 partes de ácido 1:4-fenilendiamina-2:5-disulfónico en 100 partes de agua, a 0-5°C y pH 5,0, se añade rápidamente a una suspensión agitada, preparada por adición de una solución de 0,25 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona a una mezcla de 60 partes de agua y 60 partes de hielo. La mezcla se agita a 0-5°C, durante 2 horas, manteniéndose el pH en 4-5

30.



con una solución 2N de carbonato sódico, según sea necesario.

5. A la solución se añaden 15 partes de ácido clorhídrico (36° Tw) y la mezcla se diazota por adición de 3,45 partes de nitrito sódico disuelto en 25 partes de agua. El intermediario dicloro-2-triazinilo se copula entonces a 8,9 partes de 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxil-2-piridona en forma similar al ejemplo 1.

10. Se convierten 28,8 partes de ftalocianina de cobre a sulfoncloruro por calentamiento con 250 partes de ácido clorosulfónico, a 135-140°C, durante 4 horas. La mezcla de reacción se vierte en hielo y el sulfoncloruro precipitado se filtra, se lava con agua de hielo y se enjuaga bien. El sulfoncloruro se suspende en agua, se añade una solución de 14,7 partes de la sal sódica del ácido 1:4-fenilendiamina-3-sulfónico, seguido por 33,6 partes de bicarbonato sódico, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 18 horas, tras lo cual el producto se precipita por la adición de ácido clorhídrico concentrado, se filtra, se lava con una solución de ácido clorhídrico diluido y se seca. Se disuelve entonces en 500 partes de agua por adición de una solución 2N de hidróxido sódico hasta que el pH sea de 7. Se añade el derivado de diclorotriazinilo del párrafo 2 anterior

15. y la temperatura se eleva a 60°C y el pH de la mezcla se mantiene en 6 por la adición de una solución 2N de carbonato sódico hasta completarse la reacción. El producto se precipita por la adición de sal, se filtra y se seca. Este tinte el algodón en una tonalidad verde apagado.

20.

25.

30.

382193



EJEMPLO 53

- Una solución de 13,4 partes de ácido 1:3-fenilendiamina-4:6-disulfónico en 100 partes de agua, a 0-5°C, y pH 5,0, se añade rápidamente a una suspensión agitada, preparada por adición de una solución de 9,25 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona a una mezcla de 60 partes de agua y 60 partes de hielo. La mezcla se agita a 0-5°C, durante 2 horas, manteniéndose el pH en 4-5 con una solución 2N de carbonato sódico, según sea necesario.
- 5.
- 10.
- A la solución se añaden 15 partes de ácido clorhídrico (36° Tw) y la mezcla se diazota por adición de 3,45 partes de nitrito sódico disuelto en 25 partes de agua. El intermediario dicloro-s-triazinilo se copula entonces a 8,9 partes de 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipi-ridona en forma similar al ejemplo 1.
- 15.
- Se convierten 28,8 partes de ftalocianina de cobre a sulfoncloruro por calentamiento con 250 partes de ácido clorosulfónico, a 135-140°C, durante 4 horas. La mezcla de reacción se cierte en hielo y el sulfoncloruro precipitado se filtra, se lava con agua de hielo y se enjuaga bien. El sulfoncloruro se suspende en agua, se añade una solución de 14,7 partes de la sal sódica del ácido 1:4-fenilendiamina-3-sulfónico, seguido por 33,6 partes de bicarbonato sódico, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 18 horas, tras lo cual el producto se precipita por la adición de ácido clorhídrico concentrado, se filtra, se lava con una solución de ácido clorhídrico diluido y se seca. Se disuelve entonces en 500 partes de agua por adición de una solución 2N
- 20.
- 25.
- 30.



- 30  
**382193**

- de hidróxido sódico hasta que el pH sea de 7. La solución se enfría a 5°C y se añade una solución de 9,25 partes de cloruro cianúrico en 60 partes de acetona. El pH de la mezcla se lleva a 6, por adición de 50 partes de una solución N de hidróxido sódico, según sea necesario. Se añade una solución de 10,5 partes de la sal sódica del ácido 1:4-fenilendiamina-3-sulfónico, se eleva la temperatura a 35-40°C y el pH se lleva a 6 por la adición de 50 partes de hidróxido sódico N, según sea necesario. El derivado de diclorotriazinilo del párrafo dos anterior se añade, y la temperatura se eleva a 60°C y el pH de la mezcla se lleva a 6 por la adición de una solución 2N de carbonato sódico hasta completarse la reacción. El producto se precipita por la adición de sal, se filtra y se seca. Este tinte al algodón en una tonalidad verde brillante.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLOS 54 a 57

- Una mezcla de 19,15 partes de ácido 2-naftilamina-3,6,8-trisulfónico, 250 partes de agua y 15 partes de ácido clorhídrico (36° Tw), se agita a 0-5°C y se añade una solución de nitrito sódico 2N hasta que persista un ligero exceso de ácido nitroso. El ácido nitroso en exceso se elimina por adición de una solución acuosa al 10 % de ácido sulfámico y la suspensión resultante se añade a una solución preparada por adición de una solución de hidróxido sódico (40 %) a una suspensión de 12,1 partes de 1-(3'-aminofenil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona en 150 partes de agua hasta que la solución esté casi completa y entonces se añade ácido acético glacial hasta que el pH de la solución sea de 5.
- 20.
- 25.
- 30.



1970

382193

La mezcla se agita a 10°C, durante 4 horas y el precipitado se filtra, se lava con una solución acuosa al 10 % de cloruro sódico, y se seca en vacío a 40°C.

5. Se añade rápidamente una solución de 12,7 partes del componente monoazoico en 150 partes de agua, a 0-5°C y pH 6,5, a una suspensión preparada por adición de una solución de 4,0 partes de cloruro cianúrico en 20 partes de acetona a una mezcla de 50 partes de hielo y 50 partes de agua. La solución se agita a 0-5°C durante una hora, manteniéndose el pH entre 6 y 7 por la adición de carbonato sódico 2N, según sea necesario.

15. Se añade una solución de 4 partes de ácido 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'-disulfónico en 50 partes de agua, a pH 7, y la mezcla se agita a 35°C durante 2 horas, manteniéndose el pH en 6-7 por la adición de carbonato sódico, según sea necesario. El producto obtenido por precipitación con cloruro potásico es un colorante diazoico que proporciona tonalidades amarillas sobre celulosa, sólidas al lavado y a la luz.

20. Similármemente, reemplazando el ácido 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'-disulfónico por una cantidad equivalente de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, ácido 4,4'-diaminodifenoxietano-2,2'-disulfónico ó ácido ben-  
cidenó-2,2'-disulfónico, se obtienen colorantes diazoicos sólidos al lavado y a la luz.

25. Los nuevos colorantes azoicos reactivos de la invención son particularmente valiosos para teñir materiales textiles de celulosa, a los cuales se aplican por procesos de teñido, impregnación o estampación, junto  
30. con un tratamiento con un agente alcalino. Los colorantes

382193



poseen excelentes propiedades de formación y los teñidos resultantes tienen una excelente solidez a la luz y a los tratamientos en húmedo, los cuales se aplican normalmente a materiales textiles de celulosa.

5.

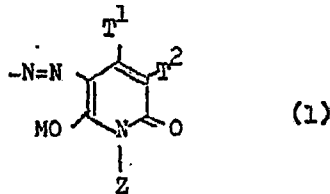
- N O T A -

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, 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 PREPARACION DE TINTES AZOICOS SOLUBLES EN AGUA; caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

1ª.- Procedimiento para la preparación de tintes azoicos solubles en agua, que contienen como mínimo un grupo ácido sulfónico, por lo menos un grupo de fórmula:



20.

en la que Z representa un átomo de hidrógeno ó un radical alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo ó heterocíclico que puede estar sustituido; T<sup>1</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo CN, COOR<sup>1</sup>, CONR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, COR<sup>1</sup> u OH o un radical alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo ó heterocíclico que puede estar sustituido, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada

25.

- 33-82193



- uno independientemente, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo ó heterocíclico que puede estar sustituido ó el grupo  $-NR^1R^2$  representa el radical de un compuesto heterocíclico de 5 ó 6 miembros en el anillo;  $T^2$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo CN,  $COOR^1$ ,  $CONR^1R^2$  ó  $COR^1$  ó un radical alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo ó heterocíclico que puede estar sustituido; y M representa un átomo de hidrógeno ó un átomo metálico que forma parte de un sistema complejo-metálico en el tinte, y al menos un nucleo 1,3,5-triazina sustituido por un átomo de cloro y por un grupo amino opcionalmente sustituido, caracterizado porque comprende hacer reaccionar el tinte correspondiente que contiene por lo menos uno de los grupos 1,3,5-triazina sustituido por 2 átomos de cloro, con amoniaco, o la amina primaria ó secundaria apropiada, bajo tales condiciones que uno de los átomos de cloro unidos a cada nucleo 1,3,5-triazina sea reemplazado por un grupo amino opcionalmente sustituido.

20. 2ª.- Procedimiento para la preparación de tintes azoicos solubles en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25.

Madrid

- 9 NOV. 1970

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
Firmado: F. Hernández Rúa