

384596



C09B 000/000

Case 1-3178/PI

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 REACTIVOS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a nuevos colorantes reactivos valiosos, al procedimiento para su preparación, a su utilización para teñir o estampar material orgánico, en especial material textil de celulosa natural y regenerada o de poliamidas naturales y sintéticas, así como en calidad de producto industrial, el material orgánico teñido o estampado bajo utilización de estos nuevos colorantes reactivos.

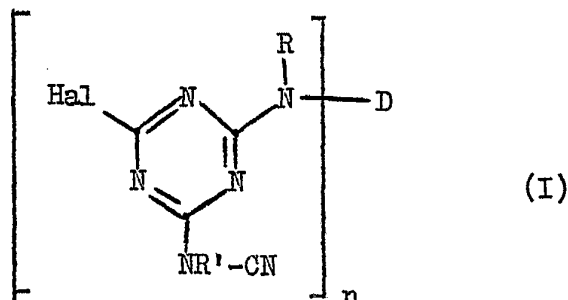
Se han encontrado nuevos colorantes reactivos, que corresponden a la fórmula I

**POOR
QUALITY**

384596



5.



en la que

10. D significa el radical de un colorante orgánico, R y R' significan, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquílico inferior, pero de preferencia sin embargo significan cada una hidrógeno,

15. Hal significa fluor, cloro o bromo, y n significa el número 1 ó 2.

20. Estos nuevos colorantes reactivos se caracterizan porque comprenden enlaces covalentes con fibras textiles conteniendo grupos hidroxílicos y amínicos y porque muestran una solubilidad al agua y una estabilidad mejores que los colorantes reactivos hasta ahora conocidos comparables más inmediatamente.

25. En la fórmula anterior, en la que Hal significa fluor, cloro o bromo, de preferencia cloro y R y R' significan hidrógeno o un grupo alquílico inferior, por ejemplo el grupo metílico o etílico, D representa el radical de un colo-

384596



rante orgánico en especial el radical de un colorante accesible en forma técnicamente fácil, por ejemplo el radical de un colorante azoico conteniendo eventualmente metal pesado, un colorante de formazan, un colorante antraquinónico o un

5. colorante de ftalocianina.

Si D es el radical de un colorante azoico, se trata por ejemplo del radical de un colorante monoazoico o disazoico conteniendo metal o exento de metal, en donde puede coordinarse o un átomo de metal a una molécula de colorante

10. o a dos moléculas de colorante. En el último caso se trata de colorantes de metal complejo 1:2.

Los colorantes monoazoicos son por ejemplo de la clase: bencen-azo-benceno, bencen-azo-naftalina, bencen-azo-pirazol, bencen-azo-acetoacetilarilida, naftalin-azo-naftalina y naftalin-azo-pirazol, mientras que los colorantes disazoicos son de la clase del bencen-azo-bencen-azo-benceno, bencen-azo-naftalin-azo-benceno, naftalin-azo-bencen-azo-benceno y bencen-azo-bencen-azo-pirazol.

15.

Si D es el radical de un colorante antraquinónico, se trata de preferencia de radicales de 1-amino-4-fenilamino-, -4-di-fenilamino- o bien -4-dibencendisulfimido-antraquinona.

20.

Si D significa el radical de un colorante ftalocianínico, se trata de preferencia del radical de una amida alquímica o amida arílica de ácido ftalocianinsulfónico en especial sulfonado.

25.

384596

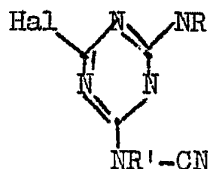


Si D representa el radical de un colorante de formazan, se trata por ejemplo de colorantes de formazan di- o tricíclicos conteniendo metal, o también azocolorantes de formazan.

Los colorantes citados de la fórmula I pueden con-

5.

tener además del grupo



característico en ra-

dicales de colorantes D todavía los sustituyentes usuales en colorantes, especialmente en colorantes reactivos. Como tales

10.

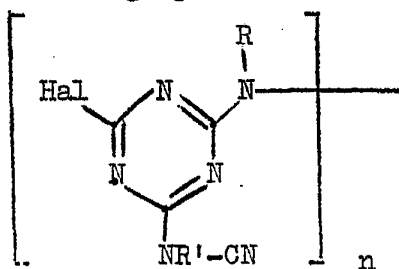
pueden entrar en consideración en primer lugar: átomos de halógeno, como fluor, cloro y bromo; grupos alquílicos inferiores, como el grupo metílico, etílico o propílico; grupos de éter, como el grupo metoxi, etoxi, benciloxi o fenoxi; grupos amino

15.

N-mono- o bien N,N-disustituidos; grupos acilamino, como el grupo acetilamino y benzoilamino; los grupos nitro e hidroxílico, así como sobre todo grupos acuosolubles, como grupos de disulfimida y en especial los grupos de ácido sulfónico y carboxílico.

Los colorantes orgánicos de la fórmula citada al principio contienen la agrupación

20.



25.

384596



o directamente en el esqueleto del colorante o en substituyentes externos, en el último caso en el anillo bencénico de los grupos benzoilamino o fenilamino, o en átomos de omega-carbono de substituyentes alquilamino o alquilaminosulfonilo inferiores, o también en grupos ciclohexilamino externos.

5.

Estos nuevos colorantes reactivos representan polvo de color, cuyo color, en dependencia del sistema cromóforo y los auxocromos que muestra, se extrae por el espectro total y son bien solubles a unos 20°C parcialmente en agua en forma de sus sales alcalinas.

10.

Estos colorantes son apropiados para teñir o estampar material orgánico, en especial material textil de celulosa natural y regenerada, como lana celulósica, yute, ramio, cañamo y sobre todo algodón, o también poliamidas sintéticas, como nylon, perlón o banlón, o poliamidas naturales, como seda o en especial lana, como también lana clorada así como tejidos mixtos de poliéster-celulosa o material de poliamida-poliéster, en donde la parte de poliéster permanece reservada mediante estos colorantes y si se desea puede teñirse o estamparse simultáneamente o por separado con un colorante de dispersión.

15.

20.

Se tiñe o estampa estos materiales con los colorantes reactivos según la invención de acuerdo con el procedimiento usual para estos substratos. Como material textil, pueden entrar en consideración por ejemplo, fibras, hilos

25.

384596



madojas o géneros de punto.

- El material de celulosa se impregna o estampa a temperatura baja, por ejemplo a 20-50°C con la solución de colorante eventualmente espesada y luego el colorante se fija mediante tratamiento con agentes ligadores de ácido. Como tales pueden entrar en consideración por ejemplo carbonato sódico, carbonato potásico, fosfato disódico y trisódico, hidróxido sódico y a temperaturas por encima de 50°C asimismo bicarbonatos potásico o sódico. En lugar de someter las materias impregnadas a un postratamiento alcalino, el agente ligador de ácido de preferencia en forma de carbonatos alcalinos puede añadirse en muchos casos asimismo ya en el baño de impregnación o en las pastas de estampar y luego se efectúa el revelado de la tinción mediante breve calentamiento o vaporización a temperaturas de aproximadamente 100°C a 160°C o ventajosamente mediante largo almacenado a temperatura ambiente. La adición de agentes hidrotropos a los baños de impregnación y pastas de estampar es ventajosa en este procedimiento, por ejemplo la adición de urea en dosis de 10 a 200 g por litro de agente de teñido.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- Además el material de celulosa puede teñirse con los colorantes reactivos de acuerdo con la invención asimismo según el procedimiento de extracción, al introducir el material de celulosa a teñir en el baño de teñido que contiene un agente ligador de ácido y eventualmente asimismo sales
- 25.



384596

- neutras como por ejemplo cloruro sódico o sulfato sódico, en un baño largo, es decir en una proporción de baño de aproximadamente 1:10 a 1:50 y temperatura ligeramente elevada, el baño de teñido se calienta a temperaturas de 40, 60 o de hasta 100° C y el proceso de teñido se realiza hasta el fin a esta temperatura. Las sales neutras que aceleran la extracción del colorante pueden adicionarse al baño en caso deseado asimismo primero antes de alcanzar la temperatura apropiada de teñido.
- 5.
10. Mediante el tratamiento con agentes ligadores de ácido se enlazan los nuevos colorantes reactivos covalentemente a la fibra. Las tinciones de celulosa así obtenidas se enjabonan todavía a continuación convenientemente para la eliminación del colorante no fijado.
15. El colorante no fijado se elimina por lavado muy fácil y totalmente, lo cual es de suponer esencial para la buena solidez a la humedad de las tinciones de celulosa originadas con los colorantes reactivos.
20. Las fibras de poliamida natural y sintética se tiñen en un baño caliente a menudo ya desde neutro hasta débilmente ácido, por ejemplo en un baño acético ácido. A menudo es indicada la adición de compuestos que contienen nitrógeno básico, como de productos de condensación de ácido graso-alcanolamina-óxido de etileno o de compuestos de amonio poliquaternarios, así como de sales, como cloruro o sulfato sódico.
- 25.

384596



co. Las tinciones de poliamida se someten ventajosamente a un postratamiento con agentes ligadores de ácido mineral, como amoniaco, fosfato disódico, bicarbonato sódico o hexametilentetramina.

5. Las pastas de estampar necesarias para el estampado de material celulósico se obtienen por ejemplo de modo que se agita urea, un agente de oxidación, por ejemplo la sal sódica del ácido m-nitrobencensulfónico, un espesante como alginato sódico y álcalis como bicarbonato sódico con agua a temperatura ambiente hasta formar una concentración generatriz y en esta concentración se introduce agitando el colorante reactivo.

10. Los colorantes reactivos así elaborados mediante las pastas de estampar se fijan de preferencia continuamente en modo y forma usuales, por ejemplo mediante un termotrata-
15. miento seco, a 100-180° C, mediante vaporizado, en especial con vapor saturado, de 100-105° C a presión atmosférica o con vapor recalentado por encima de 100° C a presión atmosférica o a una débil sobrepresión de preferencia de 102 a 140° C.

20. Para la fijación del estampado se utiliza en general un enjuagado frío y caliente y un corto saponificado a temperatura de ebullición, y de nuevo un enjuagado y un secado.

25. Las tinciones o bien los estampados de celulosa y poliamida así obtenidos son puros y de color intenso, así

= 9 =

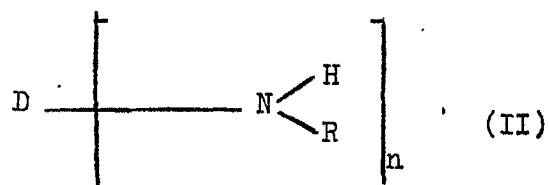
384596



como de buena solidez a la humedad y se caracterizan en especial por una buena estabilidad frente a los agentes acidos.

Además solo se influencia accidentalmente el tono de color y tambien la solidez a la luz de las tinciones así como de los estampados de celulosa obtenidos en el postratamiento con los agentes que mejoran la solidez contra el arrugado. Especialmente en la combinación de las propiedades se consideran los colorantes reactivos conocidos mas comparables.

Se obtiene estos nuevos colorantes reactivos según procedimientos diferentes. Uno consiste en que se hace reaccionar un mol de un colorante organico de la fórmula II

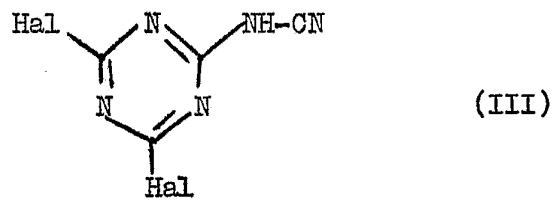


en la que

D significa el radical de un colorante orgánico,
R significa hidrogeno o un grupo alquilico inferior y

n significa el número 1 ó 2,

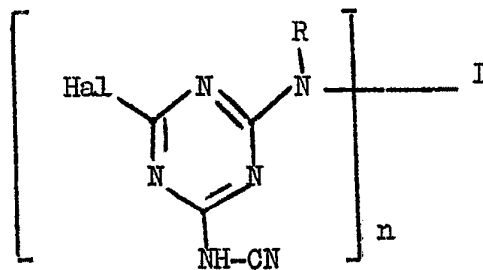
con n moles de un compuesto de triacina de la formula III



5. en la que

Hal significa fluor, cloro o bromo
para formar un colorante reactivo de la fórmula Ia,

10.



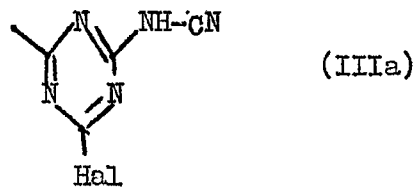
en la que

D, R, n y Hal tienen la significación indicada bajo
las fórmulas II y III,

15.

o porque se sintetiza al colorante de la fórmula Ia a partir
de componentes del colorante D, de los que por lo menos uno
contiene enlazado el radical de la fórmula IIIa

20.



384596



sobre el grupo amino-NR-, y si se desea en el colorante final de la fórmula Ia se alquila el nitrógeno del grupo de cianamida con un agente de alquilación.

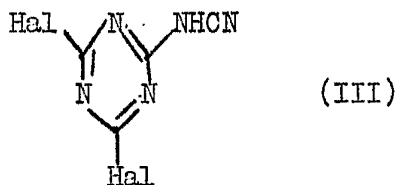
Los colorantes de la fórmula II que contienen grupos

5. amino utilizables en calidad de colorantes de partida, de preferencia aquellos en que R significa hidrógeno, son por ejemplo amino-antraquinonas, como por ejemplo 1-amino-4(m- o bien p-amino-fenilamino)-antraquinonas y sus ácidos sulfónicos; aminoftalocianinas, como productos de condensación
10. de cloruro de ácido ftalocianinsulfónico con alquilendiaminas o con fenilendiaminas eventualmente sulfonadas, así como colorantes de aminoformazan y colorantes aminoazoicos. Por último contienen grupos amino a acilar en los componentes de copulación y/o en los componentes diazoicos.

15. Se obtiene estos colorantes de partida de la fórmula II conteniendo grupos NHR según los procedimientos de preparación conocidos por los técnicos.

Los compuestos utilizables según la invención de la fórmula III

20.



384596



- que son nuevos y que introducen en los colorantes finales de la fórmula I el radical de la fórmula IIIa, se obtienen por ejemplo mediante reacción de 2,4,6-triclorotriacina, 2,4,6-tribromotriacina o también 2,4,6-trifluortriacina con por
5. lo menos un mol de cianamida, se utiliza ventajosamente la sal alcalina, en especial la sal sódica, en solución acuosa a una temperatura de aproximadamente 0-10° C. La 2,4-dicloro-
-triacin-6-cianamida ventajosa se obtiene además como sal sódica sólida, incolora, que puede aislarse mediante precipitación por sales.
- 10.

- La reacción de los colorantes amino de la fórmula II con compuestos de la fórmula III se efectúa en forma usual, convenientemente en medio acuoso, eventualmente en presencia de disolventes orgánicos inertes, fácilmente eliminables, como cetonas alifáticas inferiores, por ejemplo acetona, y de preferencia en presencia de agentes neutralizadores de ácido mineral, como carbonato sódico o potásico, hidróxido sódico o potásico, fosfato disódico o trisódico o dipotásico o tripotásico, o acetato de sodio o de potasio, a temperaturas de aproximadamente 40 a 60° C.
- 15.
- 20.

- Tras finalizar la reacción el colorante reactivo acabado de la fórmula Ia precipita por sales de su solución o suspensión neutralizada antes convenientemente con cloruro sódico o cloruro potásico, se succiona, se lava y se seca.
25. Los nuevos colorantes se secan convenientemente calentando

384596

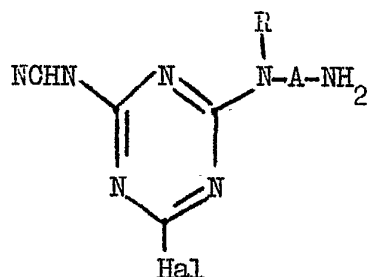


modicamente y eventualmente bajo presión reducida.

5. Por otra parte se obtiene los colorantes de la fórmula Ia asimismo mediante síntesis de los componentes de D, que contienen enlazado por lo menos una vez el radical de la fórmula IIIa sobre el grupo amino-NR-. Esta forma de trabajar es en especial apropiada para la preparación de colorantes azoicos mediante copulación de un compuesto de diazonio-aromático con un componente de copulación, de los que por lo menos uno muestra el grupo de la fórmula IIIa característico de acuerdo con la invención.
- 10.

Se copula por ejemplo un compuesto de diazonio de una amina de la fórmula IV

15.



20.

en la que

A significa un radical eventualmente substituido
ulteriormente de un componente diazoico aromático,
y

25.

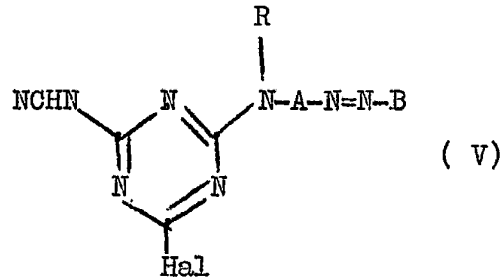
R y Hal tienen la significación indicada bajo la
fórmula I,



384596

con un componente de copulación B-H para formar un colorante azoico de la fórmula V

5.



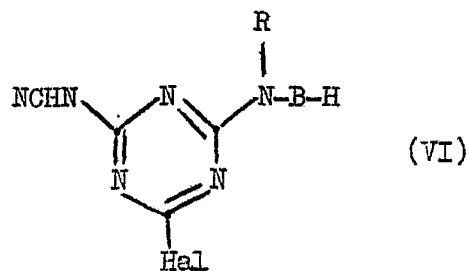
10.

Si en los radicales A y B se encuentran en posición orto al grupo azoico substituyentes metalizables, como por ejemplo un grupo hidroxílico o carboxílico, los colorantes azoicos metalizables así obtenidos pueden hacerse reaccionar todavía si se desea con agentes introductores de metal para formar colorantes azoicos conteniendo metal.

15.

Otra variante de este procedimiento consiste en que se copula un compuesto de diazonio de una amina de la fórmula A-NH₂ con un componente de copulación de la fórmula VI

20.



384596



en la que

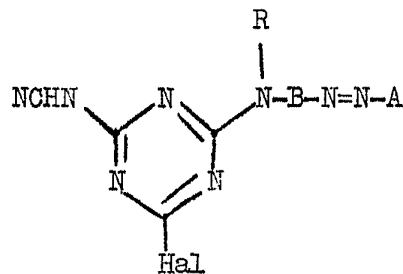
R y Hal tienen la significación indicada bajo la fórmula Ia y

B significa el radical de un componente de copulación,

5.

para formar un colorante de la fórmula VII

10.



(VII)

15. y el colorante obtenido, con tal que contenga en A y B en posición orto al grupo azoico substituyentes metalizables, como el grupo hidroxílico o el grupo carboxílico, se transforma eventualmente con agentes que ceden metal en los colorantes complejos de metal correspondientes.

20. Como compuesto de diazonio son aquí utilizables en los colorantes azoicos, aminas aromáticas diazoadas usuales, por ejemplo compuestos de fenildiazonio o de naftildiazonio eventualmente sulfonados.

25. Los componentes de copulación son por ejemplo los ácidos aminonaftolsulfónicos o las aminoarilpirazolonas o aminoarilpirazolimidinas, así como las acetoacetil-aminoarilidas.



384596

Se obtienen colorantes azoicos con dos grupos triacín-
nólicos de la fórmula IIIa entre otros asimismo mediante co-
pulación de un compuesto de diazonio de la fórmula IV con
un componente de copulación de la fórmula VI.

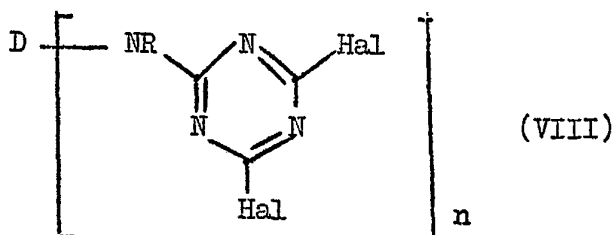
5. La copulación se efectúa según modo y forma usuales
en medio desde débilmente ácido hasta débilmente alcalino.

No sólo la copulación sino también eventualmente la
metalización con agentes que ceden metal como con sales de
cobre, sales de cromo, sales de níquel o sales de cobalto
10. debe realizarse bajo condiciones cuidadosas es decir evitan-
do valores de pH y temperaturas elevados.

Los colorantes complejos de metal así obtenidos pue-
den hacerse reaccionar con un mol de otro colorante azoico
metalizable para formar colorantes complejos 2:1.

15. Una forma de realización variada para la preparación
de estos colorantes reactivos de la fórmula I consiste en
que se condensa un colorante conteniendo grupos triacín-
nólicos de la fórmula VIII

20.



25.



384596

en la que

D, R, Hal y n tienen la significación indicada en la fórmula Ia,

con por lo menos n moles de cianamida o ventajosamente sus

5. sales alcalinas, como sal sódica para formar un colorante reactivo de la fórmula Ia y si se desea con un agente de alquilación se alquila el nitrógeno del grupo de cianamida.

Los colorantes de partida de la fórmula VIII se obtienen por ejemplo al hacer reaccionar un colorante conteniendo grupos amino de la fórmula II con 2,4,6-tricloro-, -bromo-, -fluor-1,3,5-triacina en forma y modo conocido.

10.

La reacción del colorante conteniendo grupos triacilínicos de la fórmula VIII con cianamida o sus sales alcalinas de preferencia la sal de sodio se efectúa a una temperatura de 40-60° C en medio acuoso.

15.

Tras finalizar la reacción se precipita por sales el colorante reactivo acabado de la fórmula Ia como en el primer procedimiento descrito, se succiona, se lava y se seca.

En los colorantes de la fórmula Ia así obtenidos puede, en caso de que se desee, alquilarse el nitrógeno del grupo de cianamida al hacer reaccionar los colorantes de la fórmula Ia ventajosamente en un exceso en agentes de alquilación, como por ejemplo sulfato dimetílico o sulfato dietílico a temperaturas de 40°-55° C en medio acuoso.

20.

384596



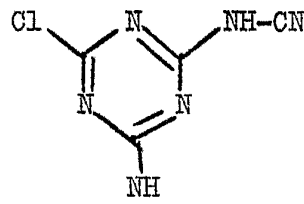
Asi se obtiene los colorantes reactivos de la fórmula I, en la que R' significa un grupo alquílico inferior.

Los ejemplos siguientes se utilizan para aclarar la invención, sin embargo no la limita en ninguna forma. Las temperaturas se indican en grados Celsius y las partes en peso se comportan con respecto a las partes en volumen como el g al cm³.

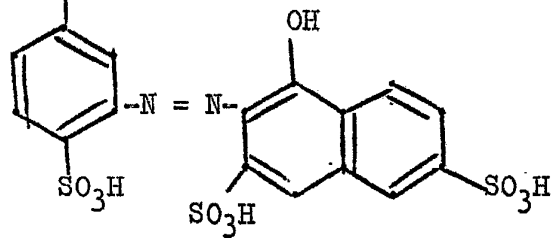
5.

EJEMPLO 1

10.



15.



20.

20 g de 2,4-dicloro-6-cianamid-1,3,5-triacina se adiciona a una solución de 50,3 g del colorante monoazoico, preparado a partir de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico diazoado copulado sobre ácido 1-hidronaftalin-3,6-disulfónico en 1000 cc de agua a unos 45-55°. Mediante adición de solución de sosa se mantiene el valor de pH a aproximadamen-



384596

- te de 7,0 a 7,5 y se agita durante unas 5 horas a una temperatura de 45-50°. Tan pronto como finaliza la reacción de condensación, precipita con cloruro potásico el colorante reactivo formado de la fórmula precedente, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico diluida y se seca en vacío a 80-85°.
5. Representa un polvo rojo, que se disuelve en agua con color rojo anaranjado.
10. La 2,4-dicloro-6-cianamid-1,3,5-triacina utilizada como producto de partida se obtiene cuando se suspenden bajo agitación 37 g de cloruro de triclanógeno en una mezcla de 200 g de hielo y 20 g de acetona y se adiciona a gotas a 0° una solución de 17,2 g de cianamida disódica en 100 cc de agua, de forma que el valor de pH se mantenga entre 9,0 y 10,0. Tras finalizar la adición a gotas se agita durante unas 12 horas a 0-5° y se disuelve mediante adición de agua la suspensión original. Mediante adición de cloruro sódico precipita la 2,4-dicloro-6-cianamid-1,3,5-triacina, se filtra y lava.
- 15.
20. Se obtienen colorantes reactivos con propiedades similares cuando los colorantes conteniendo grupos amino relacionados en la columna II de la siguiente tabla I se condensan, como se indica en el Ejemplo 1, con los compuestos triacínicos relacionados en la columna III. Los tonos de color de las tinciones sobre algodón con los colorantes reactivos obtenidos se indican en la columna IV de la misma tabla.
- 25.



384596

TABLA 1

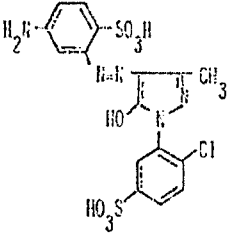
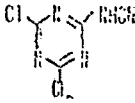
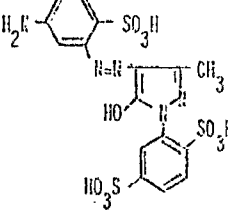
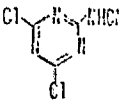
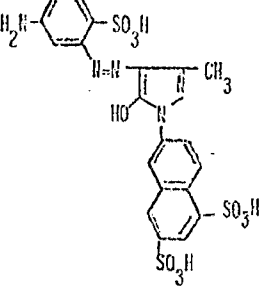
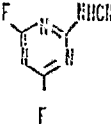
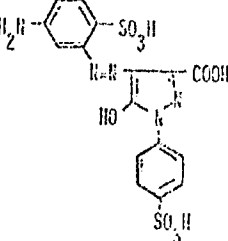
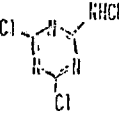
5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
Ejemplo No	Colorante	Compuesto triacínico	Tono de color sobre algodón
2			amarillo
3			amarillo verdoso
4			amarillo
5			amarillo

384596



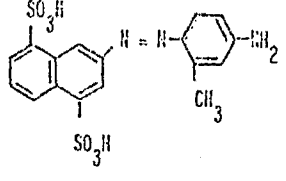
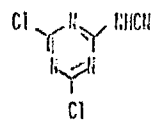
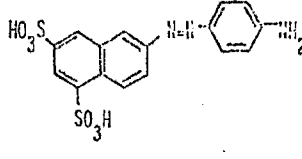
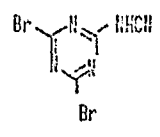
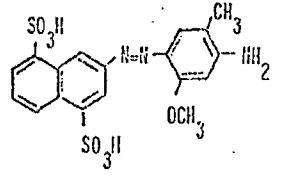
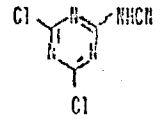
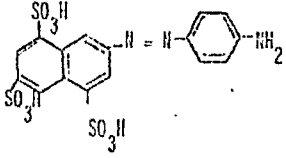
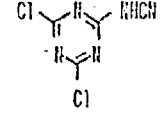
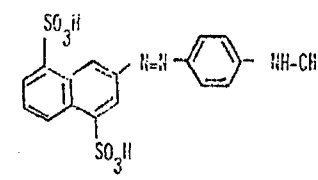
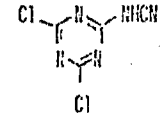
Continuación Tabla I

I	II	III	IV
Ejemplo No	Colorante	Compuesto triacínico	Tono de color sobre algodón
5.			amarillo
10.			amarillo rojizo
15.			amarillo
20.			amarillo
25.			amarillo



384596

Continuación Tabla 1

I	II	III	IV
Ejemplo No	Colorante	Compuesto triacínico	Tono de color sobre algodón
5.			amarillo
10.			id.
15.			id.
20.			id.
25.			id.



384596

Continuación Tabla 1

I	II	III	IV
Ejemplo No	Colorante	Compuesto triacínico	Tono de color sobre algodón
15.			Rojo azulado
10.			Rojo
15.			rojo azulado
20.			anaranjado
25.			Naranja rojizo



384596

Continuación Tabla 1

I	II	III	IV
Ejemplo No	Colorante	Compuesto triacínico	Tono de color sobre algodón
5. 21			Escarlata
10. 22			Naranja rojizo
15. 23			anaranjado
20. 24			naranja rojizo
25. 25			rojo azulado

384596



Continuación Tabla 1

I Ejem- plo Nº	II Colorante	III Compuesto triacínico	IV Tono de color so- bre algo- dón
5. 26			anaranjado
10. 27			amarillo
15. 28			anaranjado
20. 25. 29			anaranjado



384596

(continuación Tabla 1)

I	II	III	IV
Ejemplo No	Colorante	Compuesto triacínico	Tono de color sobre algodón
5. 30			Negro azulado
10. 31			rubí
15. 32			rubí
20. 33			violeta
25. 34			burdeos

384596



Continuación Tabla 1

I	II	III	IV
Ejemplo No	Colorante	Compuesto triacínico	Tono de color sobre algodón
5. 35			rubí
10. 36			pardo amarillento
15. 37			azul marino rojizo
20. 38			azul marino
25. 39			azul

384596



Continuación Tabla 1

I	II	III	IV
Ejemplo No	Colorante	Compuesto triacínico	Tono de color sobre algodón
5. 40			rubí
10. 41			azul marino
15. 20. 42			pardo oscuro
25. 43			negro

384596



Continuación Tabla 1

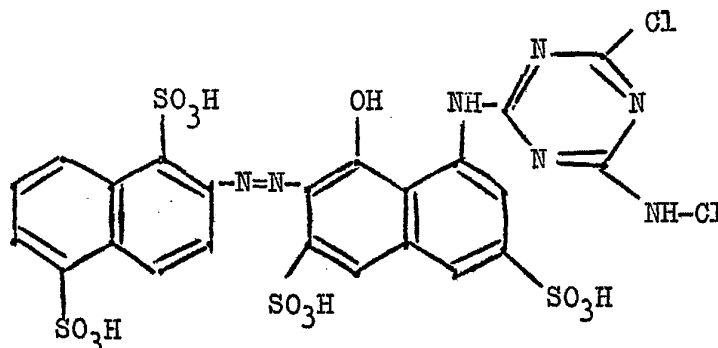
I	II	III	IV
Ejem- plo No	Colorante	Compuesto triacínico	Tono de color so- bre algo- dón
5. 10.			negro
15.			amarillo verdoso
20.			rojo
25.			amarillo



384596

EJEMPLO 46

5.



10.

Una solución de 20,3 g de cloruro de tricianógeno en 120 cc de acetona se adiciona a gotas a 0° a 100 cc de agua. A la suspensión finamente dispersa obtenida se adiciona a gotas en el término de 1 hora una solución de 63,3 g

15.

del colorante, obtenido mediante copulación de ácido 2-naftilamin-1,5-disulfónico diazoado con ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico en 700 cc de agua a 0°, el valor de pH se mantiene entre 6 y 7 mediante adición de solución de sosa y se agita aproximadamente durante 12 horas a 0-5°.

20.

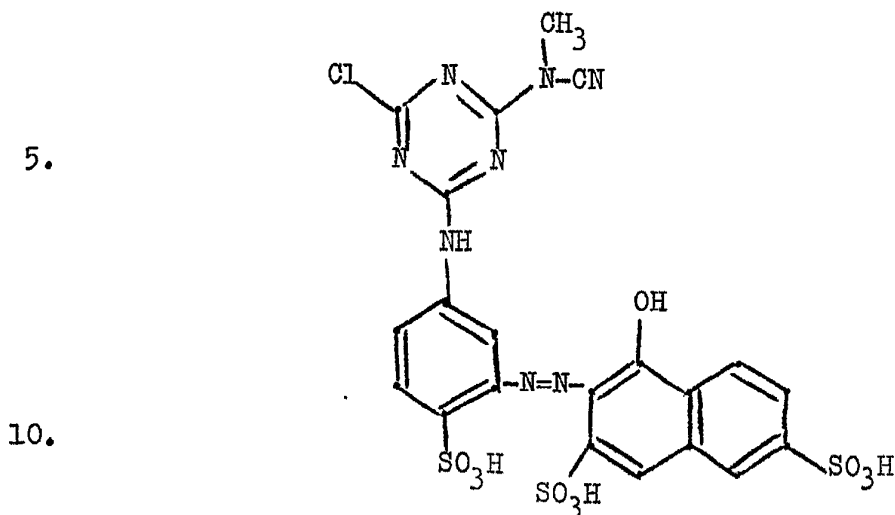
A continuación la solución de colorante se calienta a 40-45° y se adiciona a gotas a esta temperatura una solución de 9,5 g de cianamida disódica en 50 cc de agua en el término de 30 minutos. Seguidamente se precipita por sales el colorante con cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico diluida y por último se seca en vacío.

25.

El colorante de la constitución anterior representa un polvo rojo que se disuelve en agua con color rojo azulado.



EJEMPLO 47



15.

20.

Se disuelven 15,7 g del colorante preparado según el ejemplo 1 en 1000 cc de agua y se adiciona a gotas a 40-50° en el término de 1 hora 100 g de sulfato dimetílico, con lo que el valor de pH se mantiene entre 6 y 7 mediante adición de solución de sosa. El colorante metilado de la constitución anterior precipita por sales mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava con solución diluida de cloruro sódico y se seca en vacío.

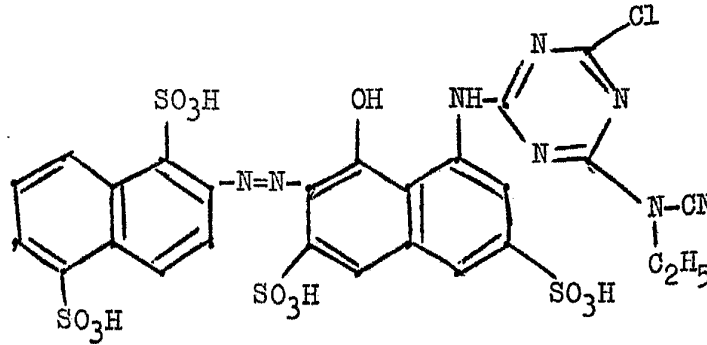
Representa un polvo rojo, que se disuelve en agua con color rojo anaranjado.

384596



EJEMPLO 48

5.



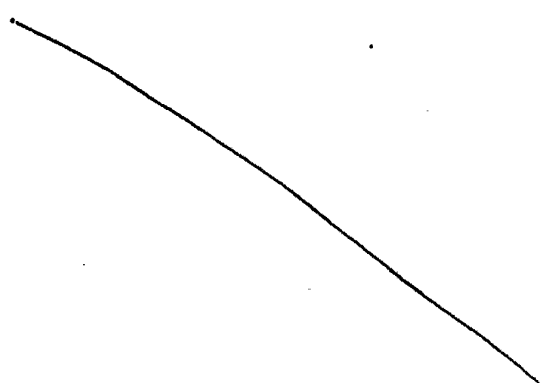
10.

78,6 g del colorante obtenido según el ejemplo 46 se disuelven en 1100 cc de agua y se adiciona a 40-50° en el término de una hora 120 g de sulfato dietílico con lo cual el valor de pH se mantiene entre 6 y 7 mediante adición a gotas de una solución de fosfato trisódico acuosa. El colorante etilado de la constitución anterior precipita por sales mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico diluida y se seca en vacío.

15.

20.

Representa un polvo rojo que se disuelve en agua con color rojo azulado.



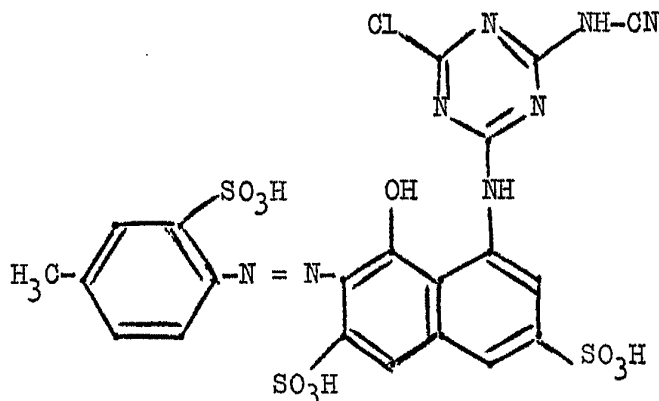
384596



EJEMPLO 49

5.

10.



15.

20.

25.

31,9 g de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico se disuelven a un valor de pH de 6,5 y 35-40° en 200 partes de agua con lejía de sosa. Luego la solución se regula a un valor de pH de 4, se adicionan 20 g de 2,4-dicloro-6-cianamido-1,3,5-triacina y se mantiene simultáneamente en valor de pH de la mezcla reaccional a 3 mediante adición de solución de carbonato sódico. Tras finalizar la condensación se trata la solución con 30 g de carbonato sódico y luego se deja afluir una solución de 18,7 g de ácido 1-amino-4-metilbencen-2-sulfónico diazoado. Tan pronto como finaliza la copulación, se trata la mezcla reaccional con cloruro sódico, el colorante precipitado se filtra y se lava con solución de cloruro sódico. Tras el secado en vacío se obtiene un polvo rojo, que es fácilmente soluble en agua con color rojo.

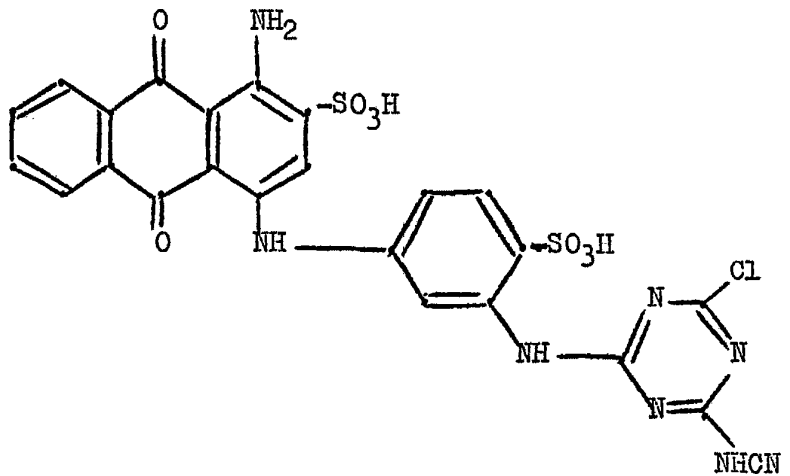


Si se tiñe o estampa algodón o lana celulósica con este colorante según el procedimiento usual para los colorantes reactivos se obtiene tinciones o estampados rojos con muy buenas propiedades de solidez.

5.

EJEMPLO 50

10.



15.

20.

Una solución de 20,3 g de cloruro de triclorógeno en 100 cc de acetona se adiciona a gotas a 0º a 100 cc de agua. A la suspensión finamente dispersa así obtenida se adiciona a gotas bajo agitación en el término de 1 hora una solución de 48,9 g de ácido 1-amino-4-(3'-amino-4'-sulfofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico en 300 cc de agua y se mantiene el valor de pH entre 6 y 7 mediante adición de solución de sosa. A continuación se agita a 0-5º durante unas 12 horas.

25.



Seguidamente se calienta la suspensión de colorante a 40-50° y se adiciona a gotas en el término de 2 horas a una solución de 9,5 g de cianamida disódica en 50 cc de agua, a continuación el colorante de antraquinona de la constitución anterior

5. precipita por sales con cloruro potásico, se filtra, se lava con solución de cloruro potásico y se seca en vacío.

El colorante representa un polvo azul, que se disuelve en agua con color azul.

10. Si se utiliza en lugar de los 48,9 g de ácido 1-amino-4-(3'-amino-4'-sulfofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico citado en este ejemplo, dosis equivalentes de los compuestos de antraquinona relacionados en la columna II de la siguiente tabla 2 y se procede usualmente a como se indica en el ejemplo 50 se obtienen colorantes con propiedades similares.

15. Los tonos de color de las tinciones de celulosa originadas con los productos finales se indican en la columna III de la misma tabla.

384596



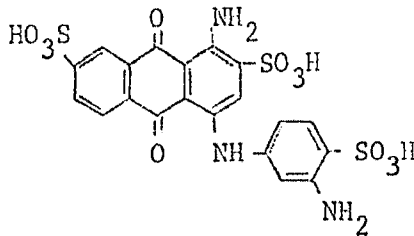
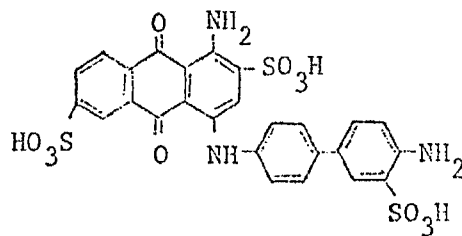
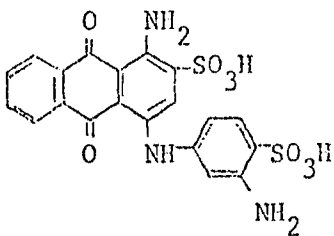
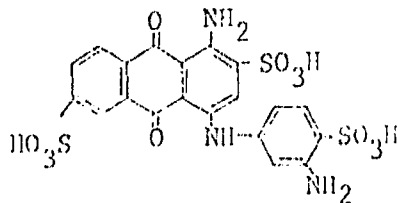
Tabla 2

I	II	III
Ejem- plo Nº	Compuesto de antraquinona	Tono de color sobre celulo- sa
5.		azul
10.		azul
15.		azul verdoso
20.		azul

384596



Continuación Tabla 2

I	II	III
Ejem- plo Nº	Compuesto de antraquinona	Tono de color sobre celulo- sa
5.	<p>55</p> 	<p>azul</p>
10.	<p>56</p> 	<p>azul</p>
15.	<p>57</p> 	<p>azul</p>
20.	<p>58</p> 	<p>azul</p>
25.		

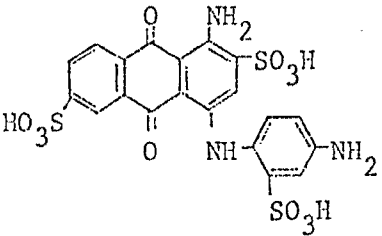
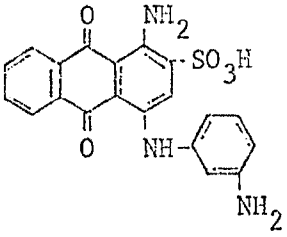
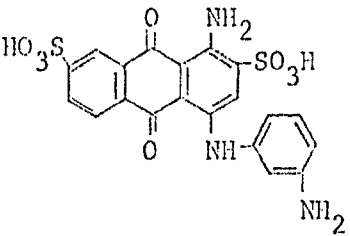
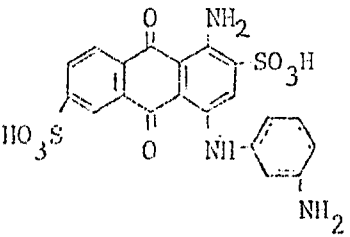


(continuación Tabla 2)

I	II	III
Ejem- plo Nº	Compuesto de antraquinona	Tono de color sobre celulo- sa
59		azul verdoso
60		azul verdoso
61		azul verdoso
62		azul verdoso
63		azul verdoso



(continuación Tabla 2)

I	II	III
Ejem- plo No	Compuesto de antraquinona	Tono de color sobre celulo- sa
5.	<p>64</p> 	azul verdoso
10.	<p>65</p> 	azul
15.	<p>66</p> 	azul verdoso
20.	<p>67</p> 	azul verdoso
25.		



Continuación Tabla 2

I	II	III
Ejem- plo Nº	Compuesto de antraquinona	Tono de color sobre celulo- sa
5.	<p>68</p>	azul
10.	<p>69</p>	azul verdoso
15.	<p>70</p> <p>nachsulfiert</p>	azul verdoso
20.	<p>71</p>	azul
25.		



Continuación Tabla 2

I	II	III
Ejemplo No	Compuesto de antraquinona	Tono de color sobre celulosa
5.		azul
10.		azul rojizo
15.		azul verdoso
20.		azul

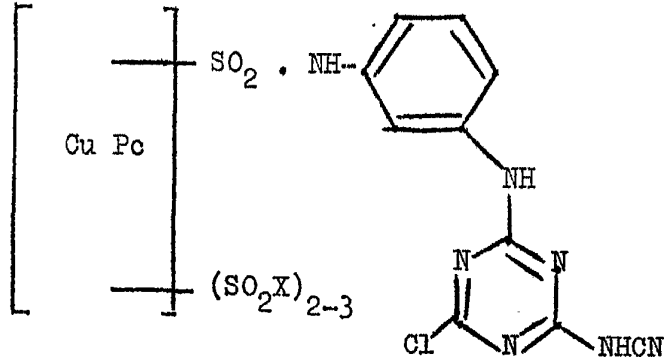


EJEMPLO 76

- 57,6 g de cloruro de ácido cuproftalocianintetrasulfónico se suspenden en 500 cc de agua y 300 g de hielo, se
5. deslíe con 15 g de m-aminoacetanilida y se regula a un valor de pH de 7 mediante adición de solución amoniaca acuosa. Luego se deja elevar la temperatura lentamente a 40-50°, con lo que el valor de pH de la suspensión se mantiene a 7,0 - 7,5 mediante adición a gotas de solución de amoníaco. Tan pronto
10. como finaliza la condensación, es decir cuando ya no es perceptible más amina primaria, se adicionan 270 cc de ácido clorhídrico al 30% y la mezcla se calienta durante 3 horas a 85-90°, con lo que saponifica el grupo acetilamino. Entonces se aísla el colorante mediante filtración, se suspende
15. de nuevo en 1000 partes de agua de 0-5° y se regula el valor de pH a 8,0 de la suspensión con lejía de sosa diluida. A esta suspensión se adiciona 21 g de cloruro de triclanógeno. Se condensa bajo buena agitación a 0-5° y el ácido clorhídrico que se libera se neutraliza mediante adición a gotas de
20. solución de carbonato sódico diluida. Tan pronto como finaliza la condensación, la temperatura se eleva a 40-45° y se adiciona a gotas en el termino de 2 horas una solución de 9,5 g de cianamida disódica en 50 cc de agua. Tras finalizar la reacción precipita por sales el nuevo colorante de la
25. constitución siguiente, se filtra y se seca a 50-60° en vacío. Corresponde a la fórmula



5.



en la que

10.

Pc significa la estructura ftalocianínica y

X significa en parte $-\text{NH}_2$ y en parte $-\text{ONa}$ o $-\text{ONH}_4$

El colorante tiñe fibras de celulosa o de poliamida en tonos azul turquesa puros, sólidos a la humedad.

15.

Si se utiliza en lugar del producto de condensación de 57,6 g de cloruro de ácido cuproftalocianintetrasulfónico y 15 g de m-aminoacetanilida (saponificada), los colorantes cuproftalocianínicos relacionados en la columna II de la siguiente tabla 3 y se procede análogamente a la forma de trabajo indicada en el Ejemplo 76, se obtiene colorantes

20.

reactivos con propiedades valiosas similares, cuyo tono de color de la tinción de celulosa con ellos originada se indica en la columna III de la misma tabla.



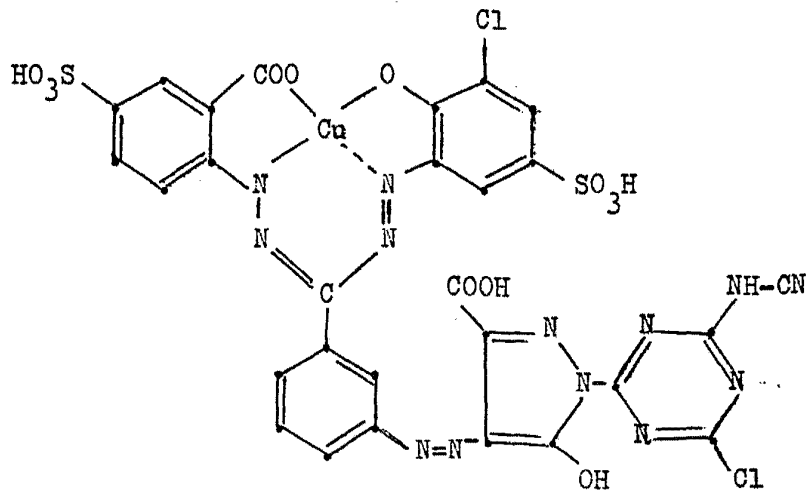
Tabla 3

I	II	III
Ejemplo Nº	Colorante cuproftalocianínico	Tono de color sobre fibras de celulosa
5. 77	$\left[\begin{array}{c} \text{Cu Pc} \\ \text{---}(\text{SO}_3\text{H})_3 \\ \text{---}\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right]$	azul turquesa
10. 78	$\left[\begin{array}{c} \text{Cu Pc} \\ \text{---}(\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2)_3 \\ \text{---}\text{SO}_2 \cdot \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) - \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right]$	id.

15.

EJEMPLO 79

20.

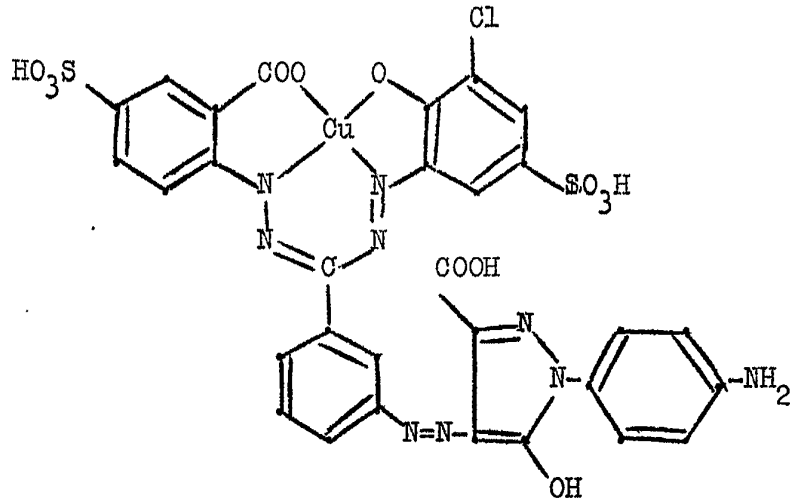


25.

86,1 g del colorante amino-formazanazoico de la fórmula



5.



10.

15.

20.

25.

se disuelven en 1000 cc de agua. A esta solución se adicionan 20 g de 2,4-dicloro-6-cianamido-1,3,5-triacina y se agita a 40-50° hasta que finaliza la condensación. El valor de pH se mantiene a 6-7 durante la reacción mediante adición a gotas de solución de carbonato sódico. Tan pronto como no es perceptible colorante de partida, precipita el colorante reactivo de la fórmula anterior mediante adición de cloruro potásico, se succiona, se lava con solución de cloruro potásico y se seca bajo vacío.

Representa un polvo de color oliva, que se disuelve en agua con color oliva.

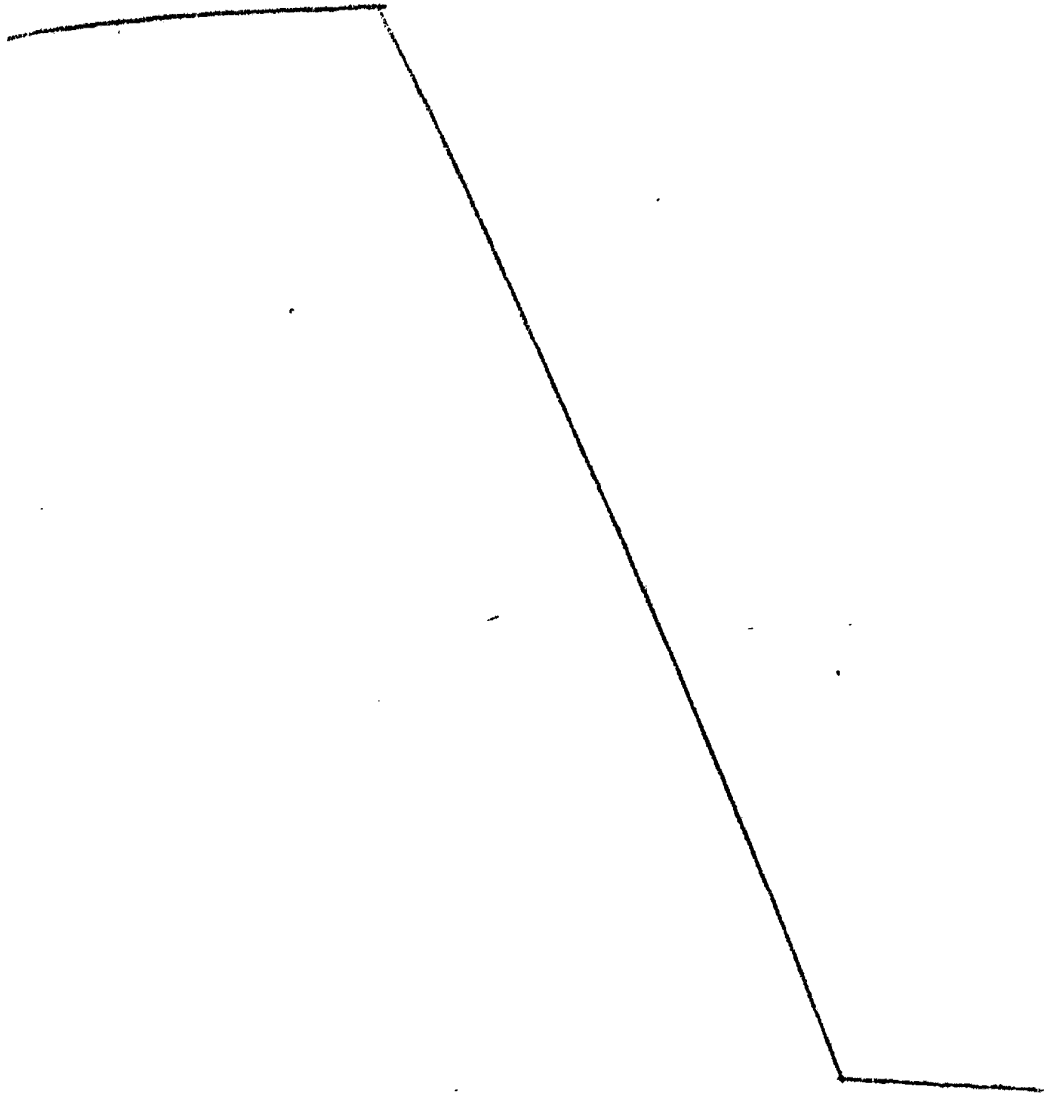
Si se utiliza en lugar de 86,1 g del colorante amino-formazanazoico, dosis equivalentes de los colorantes de formazan o formazanazoicos indicados en la columna II de la



384596

tabla 4, y se procede usualmente a como se indica en el ejemplo 79, se obtienen colorantes reactivos de formazan o bien formazanazóicos con propiedades valiosas similares. Los tonos de color de las tinciones sobre algodón se indican en la columna III de la misma tabla.

5.





384596

Tabla 4

I	II	III
Ejemplo Nº	Compuesto de formazan o formazanoico	Tono de color sobre fibras de celulosa
5.	<p>80</p>	<p>azul</p>
10.	<p>81</p>	<p>azul</p>
15.	<p>82</p>	<p>azul</p>
20.	<p>82 a</p>	<p>azul</p>
25.		

384596



EJEMPLO 83

5. Algodón o lana celulósica se impregna a 20-25° con una solución, que contiene 20 g del colorante descrito en el ejemplo 1, 50 g de sulfato sódico y 20 g de carbonato sódico calcinado, se exprime hasta un aumento de peso de 80 al 100%, se enrolla y se almacena durante 4-24 horas a temperatura ambiente. Tras el enjuagado y saponificado se obtiene una tinción roja, pura, que es de sobresaliente solidez al lavado y de muy buena solidez a la luz.

10. EJEMPLO 84

15. Se fulardea algodón a 20° con una solución, que contiene 2% del colorante descrito en el ejemplo 1, y se seca. Tras el secado se fulardea con una solución, que contiene 1% de hidróxido sódico y 30% de cloruro sódico, y se vaporiza a 100-103° durante 30 segundos. Se obtiene tras el enjuagado y saponificado herviente, una tinción roja muy pura, sólida a la ebullición.

EJEMPLO 85

20. Se introduce algodón a 20-25° en un baño de teñido (proporción de baño 1:40), que contiene calculado sobre el algodón, 2% del colorante descrito en el ejemplo 1. En el termino de 30 minutos se adiciona en forma de porciones sulfato sódico hasta que el baño contiene 50 g por litro. En el curso de otra hora se introduce 10 g/litro de sosa calcinada y se eleva simultáneamente la temperatura a 35°. Tras finali-
- 25.



384596

zar la tinción se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene una tinción roja igual con muy buena solidez a la humedad.

EJEMPLO 86

5. 100 g de fibras de poliamida se calientan hasta ebullición durante 1 hora en un baño de teñido, que contiene en 3000 cc de agua, 2 g del colorante obtenido según el ejemplo 1 y 2 cc de ácido fórmico, Tras el enjuagado se obtiene una tinción roja azulada, que muestra solidez característica a la humedad y a la luz.

EJEMPLO 87

15. 2 g del colorante obtenido según el ejemplo 1 se disuelven en 5000 cc de agua a 40° y a continuación se trata con 0,5 g de un producto de condensación de óxido de etileno con estearilamina y 6 cc de ácido acético al 30%. En el baño de teñido así obtenido se introducen 100 g de lana, se calienta en el término de 30 minutos hasta ebullición y se tiñe durante 1 hora a esta temperatura. Tras el enjuagado se obtiene una tinción rojo azulada de muy buena solidez a la luz, al roce y al lavado.

EJEMPLO 88

25. Un teñido de algodón se fulardea a 20-25° con una solución, que contiene por litro de agua, 20 g del colorante reactivo según el ejemplo 1, se exprime de un contenido de líquido del 80% y se seca durante 1 minuto a 100°. El



384596

- género así tratado previamente, se fulardea luego con una solución, que contiene por litro de agua 250 g de cloruro sódico y 15 g de solución de hidróxido sódico acuosa al 30%, se exprime del 80% de la absorción/^{de} líquido y a continuación se expone al aire durante 10-30 segundos a 20-25°. Luego se saponifica a 95-98° durante 10 minutos en un baño, que contiene 2 g de jabón en un litro, a continuación se enjuaga y seca. Se obtiene una tinción de algodón roja.
- 5.

EJEMPLO 89

10. Se prepara una pasta de estampar, en la que deslíen 330 cc de agua, 200 g de urea, 10 g de la sal sódica de ácido m-nitrobencensulfónico, 395 g de un espesante a base de alginato sódico al 5% y 25 g de bicarbonato sódico a temperatura ambiente (20°) para formar un espesante de origen y en este espesante se introduce agitando 40 g del colorante reactivo según el ejemplo 1.
- 15.

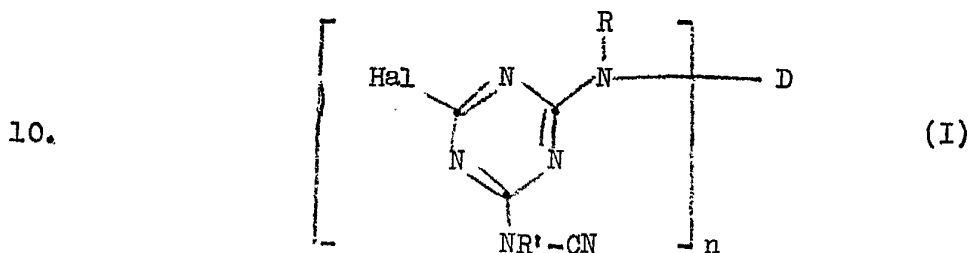
20. Se estampa con esta pasta de estampar un tejido de algodón y el tejido seco se vaporiza durante 60 segundos a 101-103°, se saponifica, se enjuaga y se seca, obteniéndose una estampación roja.



N O T A

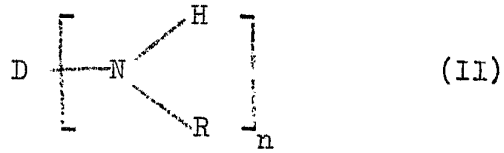
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 15581/69 del 17 de Octubre de 1969.

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos de la fórmula I



en la que

15. D significa el radical de un colorante orgánico,
R y R' significan, independientemente entre sí,
hidrógeno o un grupo alquílico inferior,
Hal significa fluor, cloro o bromo y
n significa el número 1 ó 2,
20. caracterizado porque un mol de un colorante orgánico de la fórmula II

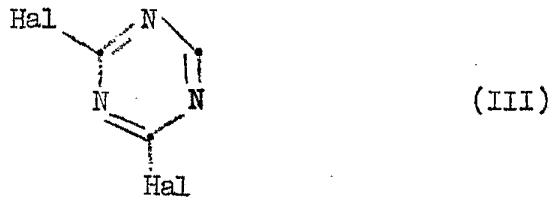


en la que

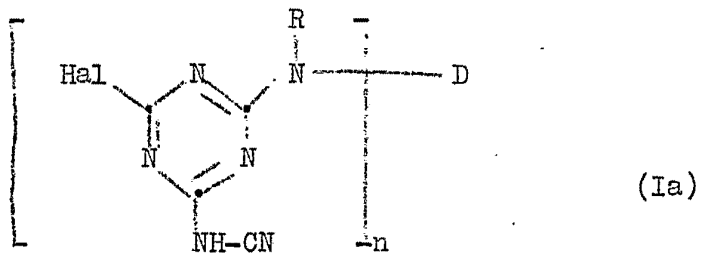
5. D, R y n tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

se hace reaccionar con n moles de un compuesto de triazina de la fórmula III

10.



15. para formar un colorante reactivo de la fórmula Ia



20.



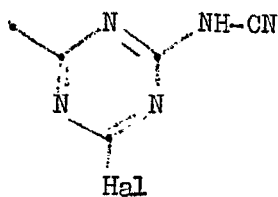
en donde

D, R, n y Hal tienen la significación indicada
bajo la fórmula I,

o porque se sintetiza al colorante de la fórmula Ia a partir de los componentes del colorante D, de los cuales por lo menos uno contiene enlazado el radical de la fórmula IIIa

5.

10.



(IIIa)

sobre el grupo amino -NR-, y si se desea en el colorante final de la fórmula Ia se alquila con un agente de alquilación al nitrógeno del grupo cianamídico.

15.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de un colorante orgánico de la fórmula II, en la que R significa hidrógeno.

20.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por la utilización de un compuesto de la fórmula III, en la que Hal significa cloro.

4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque D en la fórmula II representa

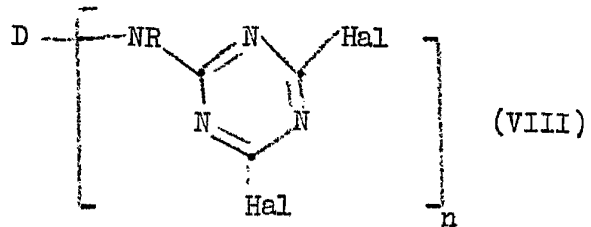
384596



el radical de un colorante azoico, antraquinónico, de formazán o de ftalocianina.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza por-
5. que un colorante conteniendo grupos triazinílicos de la fórmula VIII

10.



en la que

15. D, R, Hal y n tienen la significación indicada bajo la fórmula I en la reivindicación 1,

se condensa con por lo menos n moles de cianamida o sus sales alcalinas para formar un colorante reactivo de la fórmula Ia, y si se desea se alquila con un agente de alquilación al nitrógeno del grupo cianamídico en esta

20. fórmula Ia.

6. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos.



= 55 =

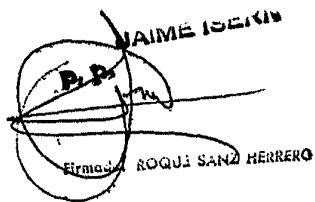
384596



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 55 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 de Octubre de 1970

p.a.


Firmado: ROQUE SANZ HERRERO

