



PATENTE DE INVENCION  
=====

IGI Case nº 22565 B - SPAIN

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P.C.
CLASE <u>609</u>
SUBCLASE <u>B</u>

388802

# Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AMINOAZOICOS.

-----

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

-----

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos colorantes reactivos principalmente valiosos para la coloración de materiales textiles celulósicos.

5. De acuerdo con la invención se proveen

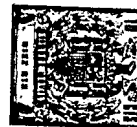


388802

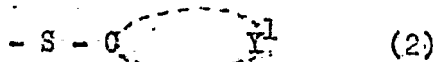


- lico, ácido propiólico, ácido maléico, y ácidos mono- y dicloro-maleico; también los radicales acilo de ácidos que contienen un substituyente que reacciona con celulosa en presencia de un álcali, por ejemplo
5. el radical de un ácido alifático halogenado, tal como ácido cloroacético, ácido  $\beta$ -cloro y  $\beta$ -bromopropiónico y ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$ -dicloro y dibromopropiónico. Otros ejemplos son tetrafluorciclobutanocarbonilo, trifluorciclobutenocarbonilo, tetrafluorciclobutiletencilocarbonilo, trifluorciclobutenocarbonilo y radicales heterocíclicos que contienen de 2 a 3 átomos de nitrógeno en el anillo heterocíclico y por lo menos un substituyente reactivo con celulosa en el átomo de carbono del anillo.
- 10.
15. Como ejemplos de tales radicales heterocíclicos, pueden mencionarse, por ejemplo 2:3-dicloro-quinoxalina-5- ó -6-sulfónico, 2,3-dicloro-quinaxalina-5- ó 6-carbonilo, 2:4-dicloro-quinazolina-6- ó -7-sulfonilo, 2:4:6-tricloro-quinazolina-7- u -8-sulfonilo, 2:4:7- ó 2:4:8-tricloro-quinazolina-6-sulfonilo, 2:4-dicloro-quinazolina-6-carbonilo; 1:4-dicloro-ftalazina-6-carbonilo, 4:5-dicloro-piridazon-1-il, 2:4-dicloro-pirimidina-5-carbonilo, 1-(fenil-4-carbonil)-4:5-dicloro-piridazona, 1-(fenil-4-sulfonil)-4:5-dicloro-piridazona, y más particularmente los radicales  $\beta$ -triazin-2-ilo y pirimidin-2-ilo ó -4-ilo que contiene en por lo menos una de las posiciones 2,4- y 6 restantes, un átomo de bromo, o de preferencia un átomo de cloro, un grupo ácido sulfónico, un grupo tiociano, un grupo ariloxi o ariltio que
- 20.
- 25.
- 30.

388802

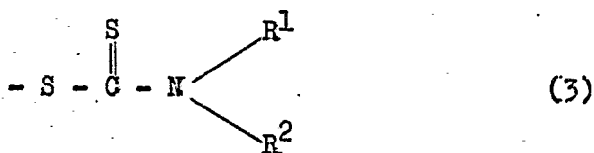


contiene un sustituyente electronegativo tal como sulfofenoxi, sulfofeniltio, nitrosulfofenoxi, disulfofenoxi y sulfonaftoxi, o un grupo de la fórmula:



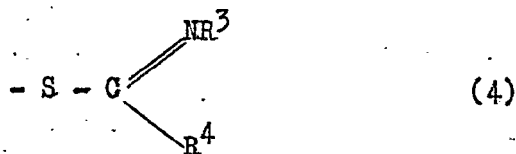
5. en la que  $\text{Y}^1$  representa un grupo de átomo necesario para formar un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros que pueden llevar sustituyentes o formar parte de un sistema de anillo fusionado; o un grupo amino cuaternario o piridinio, o un grupo de fórmula:

10.



en la que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  representan cada uno grupos iguales o diferentes de alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, o  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  conjuntamente forman, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros o un grupo de la fórmula:

15.



20.

en la que  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  pueden ser iguales ó diferentes y representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, o aralquilo.

25.

En los casos en los que el anillo de pirimidina o anillo de triazina lleva solamente uno



de estos substituyentes reactivos, dicho anillo puede tener un substituyente no reactivo en los átomos de carbono restantes.

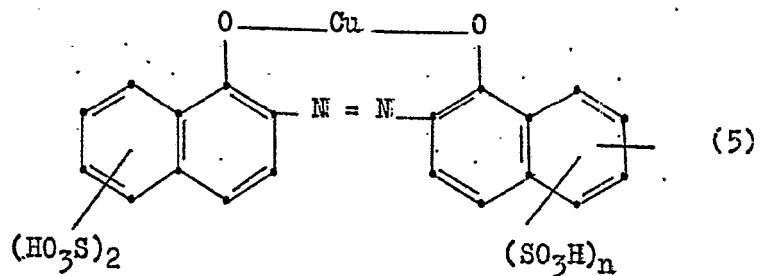
- Por substituyentes no-reactivos se
5. indica un grupo que está ligado por un enlace covalente a un átomo de carbono del núcleo de triazina o pirimidina, dicho enlace covalente no se rompe bajo las condiciones usadas para la aplicación del colorante reactivo. Como ejemplos de dichos substituyentes, pueden mencionarse, por ejemplo, los grupos amino primario o hidroxilo, también los grupos amino mono- o di-sustituídos, grupos hidroxilo eterificados y grupos mercapto eterificados; en el caso de grupos amino sustituídos, esta clase incluye, por
  10. ejemplo, grupos mono- y di-alquilamino en los que el grupo alquilo contiene de preferencia a lo sumo 4 átomos de carbono, y que puede también contener substituyentes, por ejemplo, grupos hidroxilo o alcoxilo, y grupos fenilamino y naftilamino que contienen de
  15. preferencia substituyentes de ácido sulfónico; en el caso de grupos hidroxilo eterificados y grupos mercapto, esta clase incluye, por ejemplo, grupos alcoxi y alquiltio, de preferencia aquellos de bajos pesos moleculares, es decir, que tienen hasta 4 átomos de
  20. carbono y grupos fenoxi, feniltio, naftoxi o naftiltio, como ejemplos particulares de todas estas clases pueden mencionarse, por ejemplo, grupos metilami
  25. no, etilamino, dimetilamino,  $\beta$ -hidroxietilamino, di-( $\beta$ -hidroxietil)amino,  $\beta$ -cloroetilamino, ciclohexilamino, anilino, sulfofenilamino, disulfofenilamino,
  - 30.

388802



5. N-netilsulfofenilamino, N-β-hidroxi-etil-sulfofenilamino, sulfo-p-tolilamino, carboxifenilamino y sulfo carboxifenilamino, metoxi, etoxi, y butoxi, fenoxi, metilfenoxi, clorofenoxi, y feniltio. Los átomos de cloro o grupos ciano, nitro, carboxi y carbalcoxi en la posición 5 de un radical pirimidilo entran en la categoría de los sustituyentes no-reactivos.

10. Una clase preferida de nuevos colorantes está representada por la fórmula 1 en la que D representa el radical de un complejo de cobre 1:1 de un ácido  $\alpha, \alpha'$ -dihidroxi-azonaftaleno polisulfónico, más especialmente un radical de la fórmula:



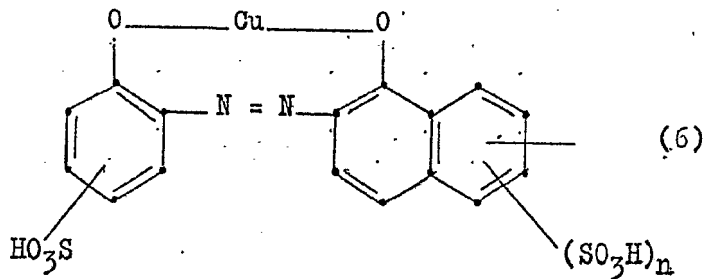
15. en la que n es 1 ó 2.

20. Otra clase preferida de nuevos colorantes está representada por la fórmula 1 en la que D representa un radical de un complejo de cobre 1:1 de un ácido de  $\alpha, \alpha'$ -dihidroxi-fenilazonaftaleno polisulfónico, más especialmente un radical de la fórmula

388802



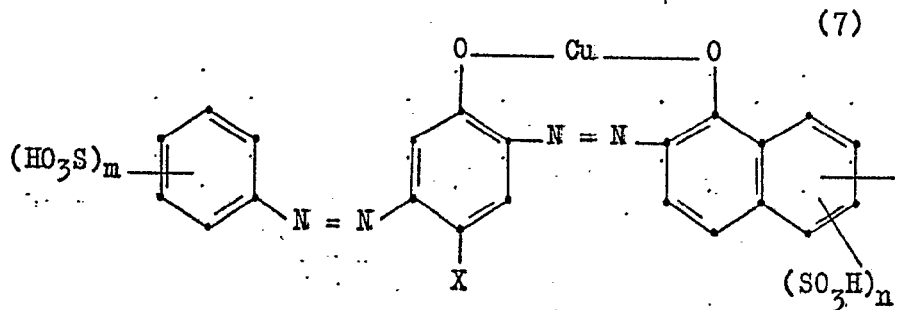
la:



5. en la que  $n$  tiene un valor de 1 ó 2 y el núcleo de benceno puede estar adicionalmente sustituido por Cl, NO<sub>2</sub> ó SO<sub>3</sub>H.

Otra clase de colorantes especialmente valiosos son aquellos en los que D representa un radical de un complejo de cobre 1:1 de un fenilazo -o'-hidroxifenilazo-2-naftol de la fórmula general:

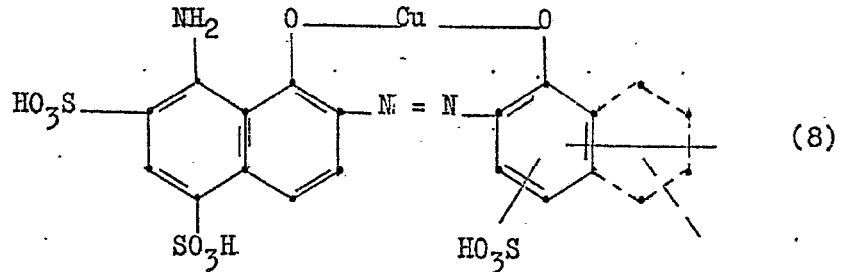
10.



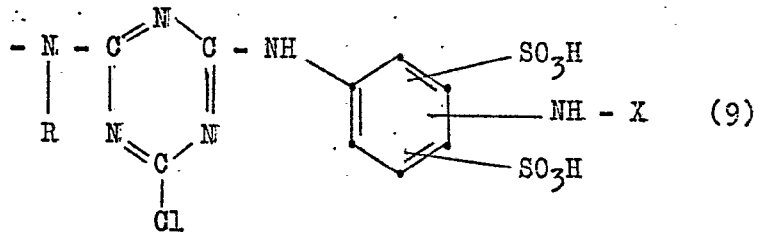
15. en la que X representa H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>3</sub>O y  $m$  y  $n$  representan independientemente una de otra 1 ó 2.

Otra clase de colorantes especialmente valiosos son aquellos en los que D representa un radical de un complejo de cobre 1:1 de un ácido 2-(o-hidroxifenil)- u (o-hidroxinaftil-azo)-8-amino-1-naftol-5,7-disulfónico, por ejemplo de la fórmula;

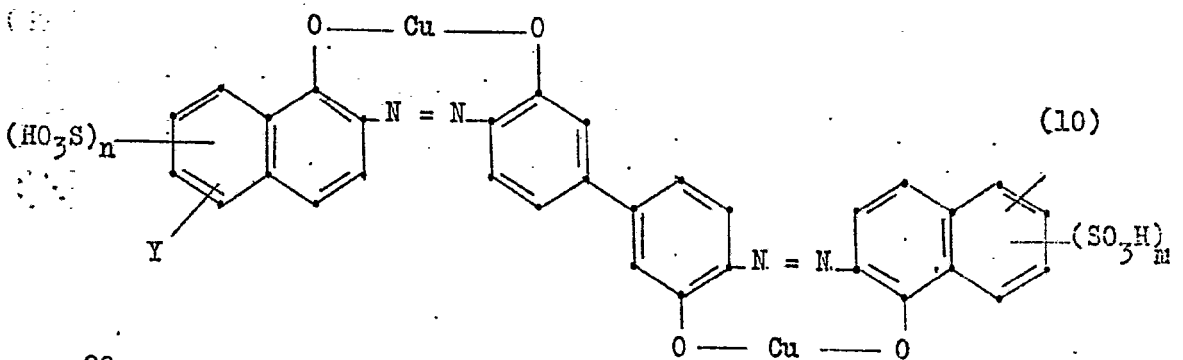
20.



5. Otra clase de colorantes especialmente valiosos son aquellos en los que D representa un radical de un complejo de cobre 1:1 de un dihidroxidifenil disazo dinaftol en el que uno o ambos de los núcleos de naftaleno están sustituidos por un radical de la fórmula:
- 10.



15. por ejemplo D representa un radical de fórmula:



- 20.

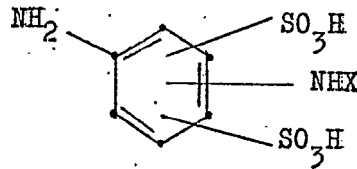
388802



en la que m y n independientemente una de otra representan 1 ó 2 e Y puede representar SO<sub>3</sub>H, NH<sub>2</sub> o un grupo de fórmula 9.

5. La invención provee también un procedimiento para la preparación de los nuevos colorantes que comprende hacer reaccionar cloruro cianúrico con un mol de un compuesto de fórmula D-NHR y un mol de un compuesto de la fórmula:

10.



(11)

teniendo los símbolos D, R y X los significados indicados antes.

15.

Este procedimiento puede ser convenientemente llevado a cabo agitando los reactivos en un medio acuoso a un pH de 5 a 7, agregando un agente aceptor de ácido para neutralizar el ácido clorhídrico liberado durante la reacción. Para reemplazar el primer átomo de cloro se prefiere llevar la reacción a cabo a 0-20°C. y para reemplazar el segundo átomo de cloro se prefiere usar una temperatura de 30-50°C.

20.

En general es posible hacer reaccionar con las dos aminas en cualquier orden, pero en los casos en los que X representa un grupo dicloro-s-triazina es preferible hacer reaccionar el cloruro cianúrico prime-

25.

388802

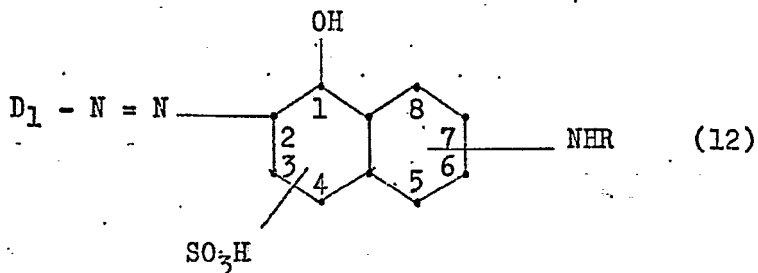


ro con la amina de la fórmula(11) y luego hacer reaccionar el producto con el compuesto D-NHR.

- 5. Una modificación de éste procedimiento puede usarse para preparar los nuevos colorantes en los que el grupo reactivo con celulosa representado por X es un grupo dicloro-s-triazina; en el procedimiento modificado, se condensa un mol del ácido disulfónico de fenileno diamina con 2 moles de cloruro cianúrico y el producto resultante se hace luego reaccionar con 1 mol del compuesto de 1 compuesto de la fórmula D-NHR. De manera sorprendente, la condensación final ocurre casi completamente en forma asimétrica aunque se espera que una proporción considerable de un producto simétricamente sustituido se formará por reacción del D-NHR con ambos grupos dicloro-s-triazina.
- 10.
- 15.

Como ejemplos de clases de compuestos de fórmula D-NHR que pueden usarse, pueden mencionarse:

- 20. (a) 1:1 metal, especialmente cobre, complejos de compuestos monoazo de la fórmula:



25.

388802



5. en la que  $D_1$  representa un radical arilo mono- o di-cíclico libre de grupos azo y contiene un grupo OH ó  $CO_2H$  ó al grupo azo, y el grupo NHR está de preferencia adherido a la posición 6,7 u 8 del núcleo de naftaleno, que puede contener un grupo de ácido sulfónico en la posición 5 ó 6 del núcleo de naftaleno.

10. También en esta clase deben considerarse los colorantes relacionados en los que el grupo NHR, en lugar de estar adherido al núcleo de naftaleno, está adherido al grupo benzoilamino o anilino que está adherido a la posición 6,7 u 8 del núcleo de naftaleno.

15. Se obtienen colorantes particularmente valiosos a partir de aquellos en los que  $D_1$  representa un radical surfonatado *o*-hidroxifenilo ó *o*-hidroxinaftilo; el radical fenilo puede estar adicionalmente substituído por ejemplo por átomos de halógeno tales como cloro, radicales alquilo tales como metilo, grupos acilamino tales como acetilamino y radicales alcoxi tales como metoxi.

20. b) 1:1 metal, especialmente cobre, complejos de compuestos disazo de fórmula (12) en la que  $D_1$  representa un radical de la serie de azobenzeno, azonaftaleno o fenilazo-naftaleno que contienen un grupo de orto metalizable al grupo azo descrito y el núcleo naftaleno es substituído por el grupo NHR, y opcionalmente por ácido sulfónico como en la clase (a).

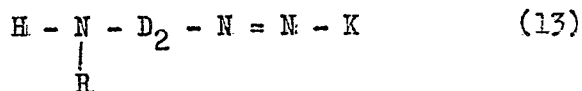
25. c) 1:1 metal, especialmente cobre, com

30.

388802

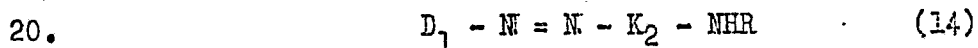


plejos de compuestos mono ó dis-azo de la fórmula:



5. en la que D<sub>2</sub> representa un radical arileno que contiene un grupo orto metalizable al grupo azo, por ejemplo un radical de la serie del azo-benceno, azonaftaleno o fenilazonaftaleno, o, de preferencia, un radical arileno a lo sumo dicíclico de la serie del benceno o naftaleno, y K representa el radical de un ácido naftol sulfónico o el radical de un compuesto cetometileno enolizado o enolizable (tal como una acetoacetarilida o una 5-pirazolona) que tiene el grupo OH orto al grupo azo. D<sub>2</sub> representa de preferencia un radical de la serie del o-hidroxifenilo que
10. contiene un grupo ácido sulfónico.
- 15.

d) 1:1 metal, especialmente cobre, complejos de compuestos mono- o dis-azo de la fórmula:



20. en la que D<sub>1</sub> representa un radical de los tipos definidos para D<sub>1</sub> en las clases (a) y (b) precedentes y K<sub>2</sub> representa el radical de un compuesto cetometileno enolizable tal como un acetoacetilo de una 5-pirazolona, que tiene el grupo -OH en la posición  $\alpha$
25. al grupo azo.

388802



Como ejemplos de compuestos particulares de la fórmula D-NHR pueden mencionarse los siguientes:

5. El complejo de cobre de ácido 6',8-diamino-1,1'-dihidroxi-2,2'-azo-naftaleno-4',5,7,8'-tetrasulfónico.  
El complejo de cobre del ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-3'-cloro-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3,5-disulfónico.
10. El complejo de cobre de 8-amino-1-hidroxi-5,7-disulfo-2-(2'-hidroxi-5'-amino-3'-sulfofenilazo)naftaleno.  
El complejo de cobre del ácido 1,2'-dihidroxi-6',8-diamino-1',2'-azonaftaleno-4',5,7-trisulfónico.
15. El complejo de cobre del ácido 6-amino-8'-benzolanino-1,1'-hidroxi-2,2'-azonaftaleno-3',4,6',8-tetrasulfónico.  
El complejo de cobre del ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico.
20. El complejo de cobre del ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico.  
El complejo de cobre del ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3:5-disulfónico.
25. El complejo de cobre del ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3:5-disulfónico.  
El complejo de cobre del ácido 8-amino-1,1'-dihidroxi-2,2'-azo-naftaleno-3,4',6,8'-tetrasulfónico.
30. El complejo de cobre del ácido 8-amino-1,1'-dihidroxi-2,2'-azo-naftaleno-3,4',6,8'-tetrasulfónico.

388802



El complejo de cobre de 8-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2"-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]naftaleno-3:6-disulfónico.

5. El complejo de cobre de 6-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2",5"-disulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]naftaleno-3,5-disulfónico.

El complejo de cobre de 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-3-metil-4-[4''-(2''',5'''-disulfofenilazo)-2"-metoxi-5"-metilfenilazo-5-pirazolona.

10. El complejo de cobre de 7-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-[4''-(2''',5'''-disulfofenilazo)-2"-metoxi-5"-metilfenilazo]naftaleno-3-sulfónico.

15. El complejo de cobre de 6-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-(2" -carboxifenilazo)naftaleno-3-sulfónico.

20. Las aminas de fórmula (11) pueden obtenerse por reacción de un ácido fenilendiamina-disulfónico con una proporción molecular del cloruro ó anhídrido de ácido, de un ácido orgánico incoloro que contiene un substituyente reactivo con celulosa.

Como ejemplos de ácidos fenilendiamina-disulfónicos útiles, pueden mencionarse:

25. Acido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico.

Acido 1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico.

30. Como ejemplos de haluros o anhídridos de ácidos incoloros que pueden usarse, pueden mencionarse, por ejemplo, carbilsulfato y los anhídridos



388802

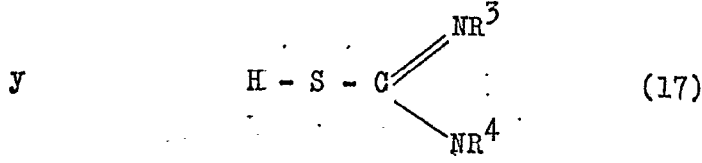
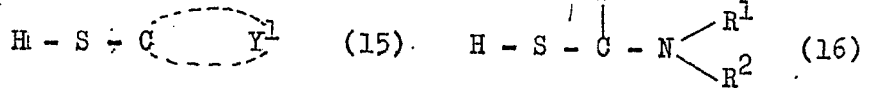
- o haluros ácidos de ácidos alifáticos  $\alpha$ : $\beta$  insaturados tales como anhídrido cloro-maleico, cloruro propioli- lico y cloruro acrílico, los cloruros ácidos de áci- dos alifáticos halogenados tales como cloruro cloro acetílico, cloruro sulfocloroacetílico, cloruro  $\beta$ - bromo y  $\beta$ -cloro-propionílico y cloruros  $\alpha$ : $\beta$  -dicloro - y dibromo-propílico, cloruro de 2,2,3,3-tetrafluor ciclobutano carbonílico, cloruro de  $\beta$ -(2,2,3,3-tetra fluorciclobutil)acrílico, cloruro de 2,3,3-trifluor- ciclobut-1-eno carbonílico, cloruro de  $\beta$ -(2,3,3-tri fluorciclobut-1-enil)acrílico, y compuestos heterocí- clicos que contienen por lo menos 2 átomos de nitró- geno en los anillos heterocíclicos y que contienen 2 ó más halógenos, especialmente cloro, átomos en las posiciones orto de los átomos de nitrógeno, ta- les como cloruros de 2:3-dicloro-quinaxalina-5- ó 6-carbonilo, cloruros de 2:3-dicloro-quinazolina -6- y 7-sulfonilo, cloruros de 2:4:6-tricloroquina- zolina-7- y 8-sulfonilo, cloruros de 2:4:8-tricloro -quinazolina-6-sulfonilo, cloruro de 2:4-dicloro- quinazolina-6-carbonilo, cloruro de 1:4-dicloro-ftala zina-6-carbonilo, cloruro de 2:4-dicloro-pirimidina -5-carbonilo, cloruro de  $\beta$  -(4:5-dicloropiridazonil -1-)propionilo, 1-(4'-cloro-formil-fenil)-4:5-diclo- ro-6-piridazona, 1-4'-clorosulfonilfenil-4:5-dicloro -6-piridazona, 2:4:6-tribromo y tricloro-pirimidinas, 2:4:5:6-tetracloropirimidina, 5-metil-2:4:6-tricloro pirimidina, 5-nitro-2:4:6-tricloropirimidina, 2:4- dicloro-5-nitro-6-metilpirimidina, 2:4-dicloro-5-ni- tropirimidina, 2:4:6-tricloro-5-cianopirimidina, 5-



388802

- etoxicarbonil-2:4-dicloro pirimidina, cloruro de 2:4-dicloropirimidina-5-carbonil, bromuro cianúrico, cloruro cianúrico; los productos de condensación primarios de bromuro cianúrico o cloruro cianúrico con amoníaco, un sulfito de metal alcalino o tiocianato de un mercaptano orgánico incoloro, compuesto hidroxilo o amina primaria o secundaria, por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, fenol, o-, m- y p-clorofenoles, o-, m- y p-cresoles, o-, m- y p-sulfofenoles, tiofenol, ácido trioglicólico, ácido d-metilditiocarbámico, mercaptobenzotiazol, tioacetamida, metil-, dimetil-, etil-, dietil-, n-propil, isopropil-, butil-, hexil-, y cicloexilaminas, toluidina, piperidina, morfolina, metoxietilamina, etanolamina, ácido aminoacético, ácidos de anilina-2:4-, 2:5- y 3:5-disulfónicos, ácidos ortanílico, metanílico y sulfanílicos, ácidos 2-, 3- y 4-aminobenzoico, ácidos 4- y 5-sulfo-2-aminobenzoico, 4- y 5-sulfo-o-toluidinas, ácidos 5-amino-2-hidroxibenzoico, ácido 2-amino-etansulfónico, ácidos aminonaftaleno mono- y disulfónicos y ácido N-metilamino sulfónico; también, los productos de condensación secundarios de cloruro cianúrico con sulfitos de metal alcalino, tiocianatos de metal alcalino, fenoles y tiofenoles que contienen un sustituyente electronegativo, y compuestos de las fórmulas:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

388802



10.

en las que Y<sup>1</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> tienen los significados indicados antes.

15.

Los nuevos colorantes pueden aislarse de las mezclas de reacción en las que se han formado mediante técnicas usuales adoptadas para aislación de colorantes reactivos solubles en agua, por ejemplo, separar por salificación o filtrado, o por secado por rocío de la mezcla de reacción en la que se ha formado el colorante. Si se desea, pueden agregarse estabilizadores, por ejemplo fosfatos de hidrógeno de metal alcalino.

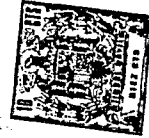
20.

Los nuevos colorantes reactivos son valiosos para colorear los materiales textiles celulósicos, por ejemplo materiales textiles que comprenden celulosa natural o regenerada tal como algodón, lino y rayón viscoso; para colorear dichos materiales, los nuevos colorantes se aplican de preferencia ya sea por impresión pero preferentemente por un procedimiento de teñido del material textil celulósico

25.

en conjunción con un tratamiento con un agente acep-

388802



- tor de ácido, por ejemplo soda cáustica, carbonato de sodio, silicato o bicarbonato, que pueden aplicarse al material antes, durante o después de la aplicación del colorante. Cuando se aplican así los nuevos colorantes reaccionan con la celulosa y proporcionan una amplia variedad de tonos que tienen una excelente firmeza al lavado. Son notables por la alta proporción que se fija en el material especialmente cuando se aplica en baños de teñido salinos, o cuando se imprime y por el bajo grado de manchado del material no teñido adyacente, ya sea al lavar colorante no fijado después de imprimir o durante los ensayos de lavado.
- 5.
- 10.

La invención se ilustra pero no se limita por los siguientes ejemplos en los que las partes se dan en peso.

15.

EJEMPLO 1

- Se agrega una solución neutra de 1,96 partes de la sal de sodio de ácido metanflico en 20 partes de agua a una suspensión agitada de 1,85 partes de cloruro cianúrico en una mezcla de 10 partes de acetona y 60 partes de agua a 0-5°C. Se mantiene el pH a 4,0-4,5 todo el tiempo por adición de hidróxido de sodio 1N y se continúa la agitación bajo éstas condiciones durante 1 hora. Después de terminar se agrega la solución resultante a una solución neutra de 3,12 partes de sal de disodio de ácido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico y se agita luego la mezcla a 30-35°C. durante 4 horas mientras se mantiene el pH a 4-4,5 por adición de hidróxido de sodio 1N. Después de enfriamiento a 0-5°C. se agrega la solución a una suspensión de 2,0 partes de cloruro cianúrico en una mezcla de 10 partes de acetona y 30 partes de agua a
- 20.
- 25.
- 30.



388802

- 0-5°C. Se mantiene el pH a 6,0-7,0 por adición de hidróxido de sodio 1N y se continúa la agitación bajo estas condiciones durante 3 horas. Cuando se juzga que la reacción está completa, se tamiza la mercla y se agrega el filtrado a una solución de
5. 8,0 partes de la sal de tetrazodio de 1:1 complejo de cobre de ácido 8-amino-1:1'-dihidroxi-2,2'-azonaftaleno-3,4',6,8'-tetrasulfónico en 60 partes de agua. Se calienta la mezcla a 30-35°C., manteniendo
10. el pH entre 5 y 7 por adición gradual de solución de carbonato de sodio al 10 %. Cuando se completa la reacción se separa el producto por salificación, se evapora por filtración y se seca. El producto que contiene dos átomos de cloro hidrolizable por grupo
15. azo proporciona tonos azules de excelente firmeza a la luz y al lavado cuando se aplica a materiales celulósicos en presencia de un agente aceptor de ácido.

- La Tabla presenta en forma tabular una cantidad de otros ejemplos de la invención preparados de manera similar al Ejemplo 1. La segunda columna menciona el compuesto D-NHR usado; la tercera columna menciona el ácido fenileno diamina disulfónico usado y la cuarta columna menciona el cloruro de ácido o anhídrido de un ácido incoloro que contiene un
20. sustituyente reactivo con celulosa usando en lugar del producto de condensación de cloruro cianúrico y ácido metanfílico del Ejemplo 1. La columna final describe el tono de materiales textiles celulósicos coloreados con el colorante resultante.
- 25.

388802

-10-

388802



1	1:1-complejo de cobre de ácido 6-amino-2-(2'-hidroxi-3',4',5'-disulfonilazo)-1-naftol-3,5-disulfónico	Acido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico	2,4,6-tricloro pirimidina	Rojo azulado
2	ídem	ídem	carbíl sulfato	ídem
3	ídem	ídem	Cloruro de dicloropirimidina-5-carbonilo	ídem
4	ídem	ídem	Cloruro de 2,3-dicloroquininoxalina-6-carbonilo	ídem
5	ídem	ídem	2,4-dicloro-4-amino-s-triazina	ídem
6	1:1-complejo de cobre de ácido 8-amino-1,1'-dihidroxi-2,2'-azonaftaleno-3,4',6,8'-tetrasulfónico	ídem	Cloruro 2,4-dicloro-pirimidina-5-carbonilo	azul
7	ídem	ídem	carbíl sulfato	ídem
8	ídem	ídem	2,4,6-tricloro-pirimidina	ídem
9	ídem	ídem	Cloruro de 2,3-dicloroquininoxalina-6-carbonilo	ídem
10	ídem	Acido 1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico	6-(3',6',8'-trisulfonaf-1-ilamino)-2,4-dicloro-s-triazina	ídem
11	ídem	ídem	6-(p-sulfoanilino)-2,4-dicloro-s-triazina	ídem
12	ídem	ídem	6-amino-2,4-dicloro-s-triazina	ídem
13	ídem	ídem	6-(p-sulfoanilino)-2,4-dicloro-s-triazina	ídem

588802

-20

1	1:1-complejo de cobre de ácido 6-amino-2-(2'-hidroxi-3',5'-disulfofenilazo)-1-naftol-3,5-disulfónico	Acid 2,5-
2	ídem	
3	ídem	
4	ídem	
5	ídem	
6	1:1-complejo de cobre de ácido 8-amino-1,1'-dihidroxi-2,2'-azonaftaleno-3,4',6,8'-tetrasulfónico	
7	ídem	
8	ídem	
9	ídem	
10	ídem	Acid -4,6.
11	ídem	
12	ídem	
13	ídem	

388802

Acido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico	2,4,6-tricloro pirimidina	Rojo azulado
ídem	carbíl sulfato	ídem
ídem	Cloruro de dicloropirimidina-5-carbonilo	ídem
ídem	Cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbonilo	ídem
ídem	2,4-dicloro-4-amino-s-triazina	ídem
ídem	Cloruro 2,4-dicloro-pirimidina-5-carbonilo	azul
ídem	carbíl sulfato	ídem
ídem	2,4,6-tricloro-pirimidina	ídem
ídem	Cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbonilo	ídem
Acido 1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico	6-(3',6',8'-trisulfonaf-t-1-ilamino)-2,4-dicloro-s-triazina	ídem
ídem	6-(m-sulfoanilino)-2,4-dicloro-s-triazina	ídem
ídem	6-amino-2,4-dicloro-s-triazina	ídem
ídem	6-(p-sulfoanilino)-2,4-dicloro-s-triazina	ídem

388802

- 21 -

14	1:1-complejo de cobre de ácido 6-metilamino-2-(4',-5'-disulfenilazo)-2'-hidroxil-5'-metilfenilazo / 1-naftol-3-sulfónico	
15	1:1-complejo de cobre de ácido 8-amino-2-(4',-5'-disulfenilazo)-2'-hidroxil-5'-metilfenilazo / 1-naftol-3,6-disulfónico	
16	ídem	
17	ídem	
18	ídem	
19	ídem	
20	1:1-complejo de cobre de ácido 6-amino-2-(2'-hidroxil-5'-sulfenilazo)-1-naftol-3,5-disulfónico	
21	ídem	
22	ídem	
23	ídem	
24	ídem	

Acido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico	6-anilino-2,4-dicloro-s-triazina	azul marino
Acido 1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico	Cloruro cianúrico	azul
ídem	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-(m-sulfoanilino)-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-(3,5-disulfoanilino)-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-(2,5-disulfoanilino)-s-triazina	ídem
Acido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina	rojo azulado
ídem	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfenilino)-s-triazina	ídem
1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico	2,4-dicloro-6-(m-sulfoanilino)-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-(2,5-disulfoanilino)-s-triazina	ídem

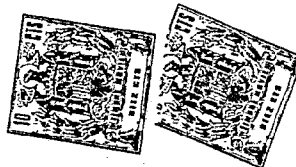
388802



388802

- 21 -

14	1:1-complejo de cobre de ácido 6-metilamino-2- [4'-(2'',5''-disulfofenilazo)-2'-hidroxi-5'-me- tilfenilazo / 1-naftol-3-sulfónico	Ac -2
15	1:1-complejo de cobre de ácido 8-amino-2-[4'- (2'',5''-disulfofenilazo)-2'-hidroxi-5'-metilfe- nilazo / 1-naftol-3,6-disulfónico	Ac: -4
16	idem	
17	idem	
18	idem	
19	idem	
20	1:1-complejo de cobre de ácido 6-amino-2-(2'-hi- droxi-5'-sulfofenilazo)-1-naftol-3,5-disulfóni- co	Aci -2,
21	idem	
22	idem	
23	idem	1,3 dis
24	idem	



388802

Acido 1,4-diaminobenceno -2,5-disulfónico	6-anilino-2,4-dicloro -s-triazina	azul marino
Acido 1,3-diaminobenceno -4,6-disulfónico	Cloruro cianúrico	azul
idem	2,4-dicloro-6-amino- -s-triazina	idem
idem	2,4-dicloro-6-(m-sul foanilino)-s-triazina	idem
idem	2,4-dicloro-6-(3,5- disulfoanilino)-s- triazina	idem
idem	2,4-dicloro-6-(2,5- disulfoanilino)-s- triazina	idem
Acido 1,4-diaminobenceno -2,5-disulfónico	2,4-dicloro-6-amino- -s-triazina	rojo azulado
idem	2,4-dicloro-6-metoxi -s-triazina	idem
idem	2,4-dicloro-6-(2'-me til-5'-sulfoanilino) -s-triazina	idem
1,3-diaminobenceno-4,6- disulfónico	2,4-dicloro-6-(m-sul foanilino)-s-triazi- na	idem
idem	2,4-dicloro-6-(2,5- disulfoanilino)-s- triazina	idem



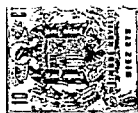
388802

388802

25	1:1-complejo de cobre de ácido 7-(2'-hidróxi-5'-cloro-5'-sulfonilazo)-1-amino-8-naftol-5,6-di-sulfónico		1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico	Cloruro de 2,3-dicloroquinaxalina-6-carbonilo	Púrpura
26	ídem	ídem	ídem	carbíl sulfato	ídem
27	ídem	ídem	ídem	Cloruro de 2,4-dicloropirrimidina-5-carbonilo	ídem
28	ídem	ídem	ídem	2,4,6-tricloro-pirimidina	ídem
29	ídem	ídem	ídem	2,4-dicloro-6-(p-sulfoanilino)-s-triazina	ídem
30	ídem	ídem	ídem	2,4-dicloro-6-anilino-s-triazina	ídem
31	ídem	ídem	ídem	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina	ídem
32	ídem	ídem	Acido 1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico	2,4-dicloro-6-(3',6',8'-trisulfonafilamino)-s-triazina	ídem
33	ídem	ídem	ídem	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina	ídem
34	ídem	ídem	ídem	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina	ídem
35	1:1-complejo de cobre de ácido 8-amino-2-(2'-hidróxi-5'-sulfonilazo)-1-naftol-5,7-disulfónico		Acido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico	2,4-dicloro-6-(m-sulfoanilino)-s-triazina	azul rojizo
36	ídem	ídem	Acido 1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico	2,4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfonilino)-s-triazina	ídem

388802

25	1:1-complejo de cobre de ácido 7-(2'-hidroxi-3'-cloro-5'-sulfonilazo)-1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico	1,4-disu
26	idem	
27	idem	
28	idem	
29	idem	
30	idem	
31	idem	
32	idem	Acido -4,6-
33	idem	
34	idem	
35	1:1-complejo de cobre de ácido 8-amino-2-(2'-hidroxi-3'-sulfo-5'-aminofenilazo)-1-naftol-5,7-disulfónico	Acido 2,5-d
36	idem	Acido -4,6-



388802

1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico	Cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbonilo	Púrpura
ídem	carbil sulfato	ídem
ídem	Cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-carbonilo	ídem
ídem	2,4,6-tricloro-pirimidina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-(p-sulfoanilino)-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-anilino-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina	ídem
Acido 1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico	2,4-dicloro-6-(3',6',8'-trisulfenaft-1-ilamino)-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina	ídem
Acido 1,4-diaminobenceno 2,5-disulfónico	2,4-dicloro-6-(m-sulfoanilino)-s-triazina	azul rojizo
Acido 1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico	2,4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfoanilino)-s-triazina	ídem

388802

- 2 -

37	1,1-complejo de cobre de ácido 6',8-diamino-1,1'-dihidroxí-2,2'-azonaftaleno-4,5,7'-trisulfónico	ídem
38		ídem
39		ídem
40		ídem
41		ídem
42		ídem
43		ídem
44	bis-1,1-complejo de cobre de 4,4'-bis-(8"-amino-3",5"-disulfó-1"-hidroxinaft-2"-ilazo)-3,3'-dihidroxí difenilo	ídem
45		ídem
46		ídem
47		ídem
48		ídem
49		ídem

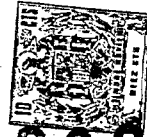
Acido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico	2,4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfoanilino)-s-triazina	azul marino
ídem	2,4-dicloro-6-etoxi-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina	ídem
Acido 1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico	ídem	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfoanilino)-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-(m-sulfoanilino)-s-triazina	ídem
Acido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico	Cloruro 2,4-dicloro-pirimidina-5-carbonil	azul
ídem	Cloruro cianúrico	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina	ídem
ídem	carbíl sulfato	ídem
ídem	2,4,6-tricloro-pirimidina	ídem
ídem	Cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbonil	ídem



388802

388802

37	1:1-complejo de cobre de ácido 6',8-diamino-1,1'-dihidroxi-2,2'-azonaftaleno-4',5,7-trisulfónico	Aci -2,
38	idem	
39	idem	
40	idem	Aci -4,
41	idem	
42	idem	
43	idem	
44	bis-1:1-complejo de cobre de 4,4'-bis-(8"-amino-3",6"-disulfo-1"-hidroxinaft-2"-ilazo)-3,3'-dihidroxi difenilo	Aci -2,
45	idem	
46	idem	
47	idem	
48	idem	
49	idem	



388802

Acido 1,4-diaminobenceno -2,5-disulfónico	2,4-dicloro-6-(2'- metil-5'-sulfoanili- no)-s-triazina	azul marino
idem	2,4-dicloro-6-etoxi- -s-triazina	idem
idem	2,4-dicloro-6-amino -s-triazina	idem
Acido 1,3-diaminobenceno -4,6-disulfónico	idem	idem
idem	2,4-dicloro-6-(2'- metil-5'-sulfoanili- no)-s-triazina	idem
idem	2,4-dicloro-6-metoxi -s-triazina	idem
idem	2,4-dicloro-6-(m - sulfoanilino)-s- triazina	idem
Acido 1,4-diaminobenceno -2,5-disulfónico	Cloruro 2,4-dicloro- pirimidina-5-carbonil	azul
idem	Cloruro cianúrico	idem
idem	2,4-dicloro-6-(2',5'- disulfoanilino)-s- triazina	idem
idem	carbil sulfato	idem
idem	2,4,6-tricloro-piri- midina	idem
idem	Cloruro de 2,3-diclo- roquinoxalina-6-car- bonil	idem

388802

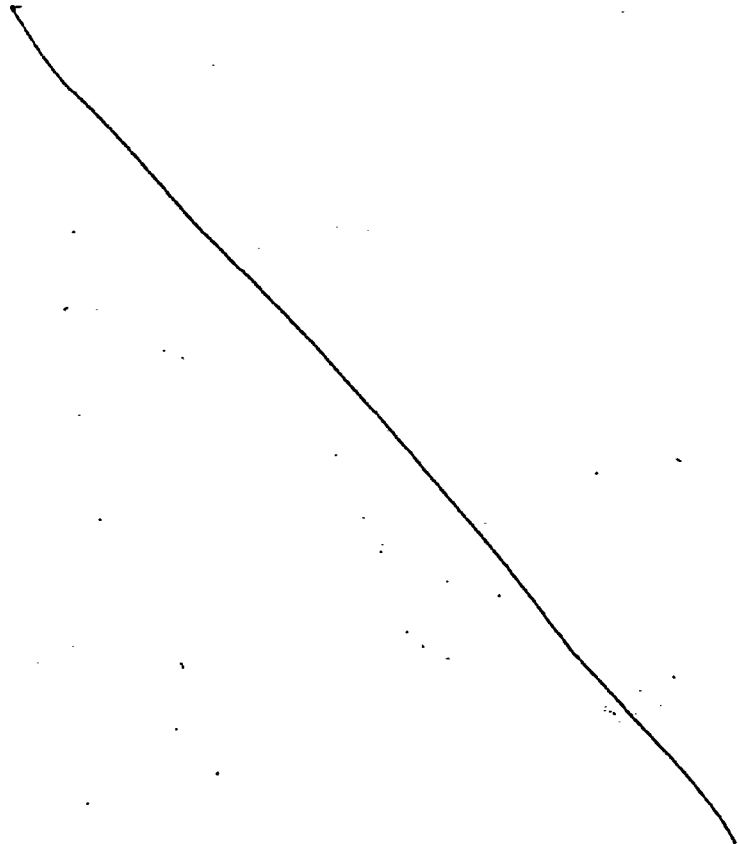
388802

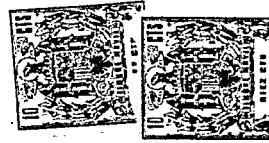


50	bis-1:1-complejo de cobre de 4,4'-bis-(8"-amino-3",6"-disulfo-1"-hidroxinaft-2"-ilazo)-3,3'-dihidroxi difenilo	1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico	Cloruro cianúrico	azul
51	ídem	ídem	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina	ídem
52	ídem	ídem	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina	ídem
53	ídem	ídem	2,4-dicloro-6-(m-sulfocianilino)-s-triazina	ídem
54	ídem	ídem	2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfocianilino)-s-triazina	ídem

388802

50	bis-1:1-complejo de cobre de 4,4'-bis-(8"-amino-3",6"-disulfo-1"-hidroxinaft-2"-ilazo)-3,3'-dihidroxi difenilo	1,3-d disul
51	idem	
52	idem	
53	idem	
54	idem	





388802

1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico	Cloruro cianúrico	azul
ídem	2,4-dicloro-5-metoxi-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-(m-sulfoanilino)-s-triazina	ídem
ídem	2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina	ídem



EJEMPLO 2

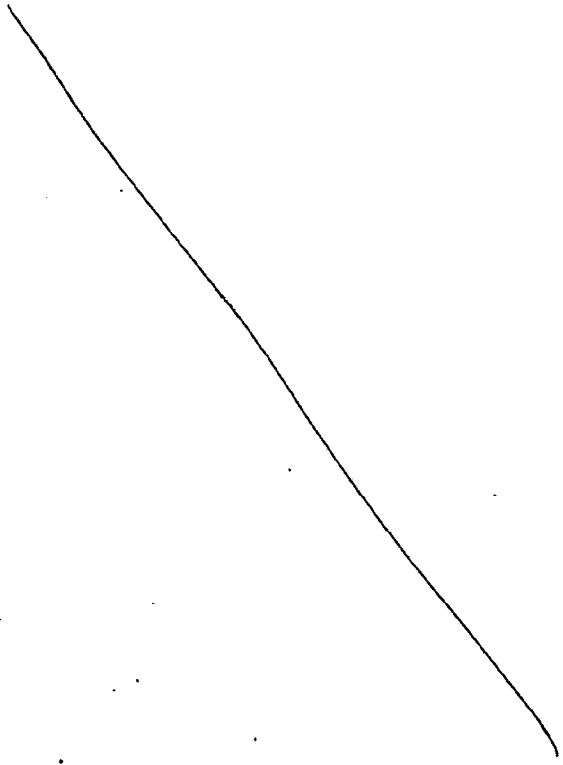
- Se agrega una solución de 4,6 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona a una solución neutra de 1,34 partes de ácido 1,3 diaminobenceno-4,6-disulfónico en 200 partes de agua a 0-5°C. Se agita la mezcla a 0-5°C. durante 24 horas manteniendo el pH entre 6-7 por adición de solución de carbonato de sodio al 10 %. Se elimina el cloruro cianúrico no reaccionado por tamizado y se agrega el licor a la solución neutra de 8,0 partes de la sal tetrasodio del complejo de cobre del ácido 8-amino-1,1'-dihidroxi-2,2'-azonaftalen-3,4', 6,8'-tetrasulfónico en 60 partes de agua. Se calienta la solución a 25°C. manteniendo el pH entre 6-7 por adición de solución de carbonato sódico al 10 %. Cuando se completa la condensación se aísla el producto por el mismo método del Ejemplo 2. Se halló que contenía 3 átomos de cloro hidrolizable por grupo azo y colorea las fibras celulósicas en presencia de un agente fijador de ácido en tonos azules brillantes de buena firmeza a la luz del lavado.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

La tabla indica una cantidad de colorantes de la invención hechos de manera similar usando el complejo metálico de la fórmula D-NHR indicado y el ácido diamino benceno disulfónico indicado para condensación con 2 proporciones moleculares de cloruro cianúrico.

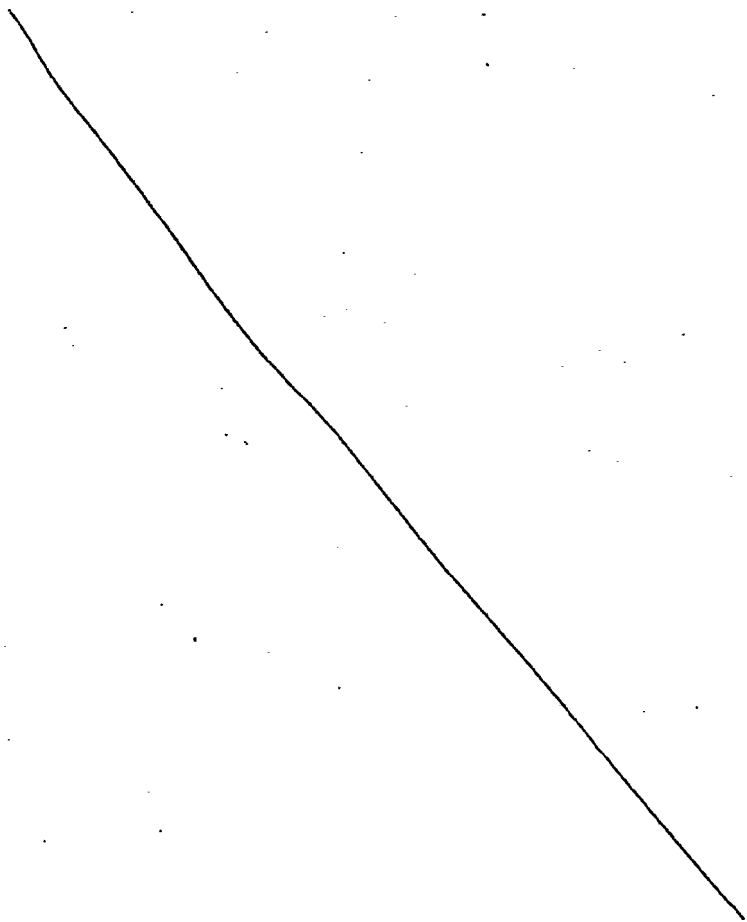
25.

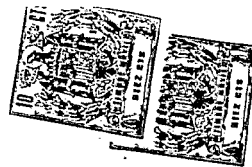


1	1:1-complejo de cobre de ácido 8-amino-1,1'-di-hidroxi-2,2'-azonaftaleno-3,4',6,8'-tetrasulfónico	Acido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico	azul brillante
2	1:1-complejo de cobre de ácido 8-amino-2,4'-(2",5"-disulfofenilazo)-2'-hidroxil-5'-metilfenilazo / -1-naftol-3,6-disulfónico	1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico	azul
3	bis-1:1-complejo de cobre de 4,4'-bis-(8'-amino-3",6"-disulfo-1"-hidroxinaft-2"-ilazo)-3,3'-dihidroxi difenilo	ídem	ídem
4	ídem	Acido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico	ídem



1	1:1-complejo de cobre de ácido 8-amino-1,1'-dihidroxi-2,2'-azonaftaleno-3,4',6,8'-tetrasulfónico	Acido
2	1:1-complejo de cobre de ácido 8-amino-2-[4'-(2'',5''-disulfofenilazo)-2'-hidroxi-5'-metilfenilazo] -1-naftol-3,6-disulfónico	1,3-d
3	bis-1:1-complejo de cobre de 4,4'-bis-(8''-amino-3'',5''-disulfo-1''-hidroxinaft-2''-ilazo)-3,3'-dihidroxi difenilo	
4	idem	Acido





Acido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico	azul brillante
1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico	azul
idem	idem
Acido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico	idem

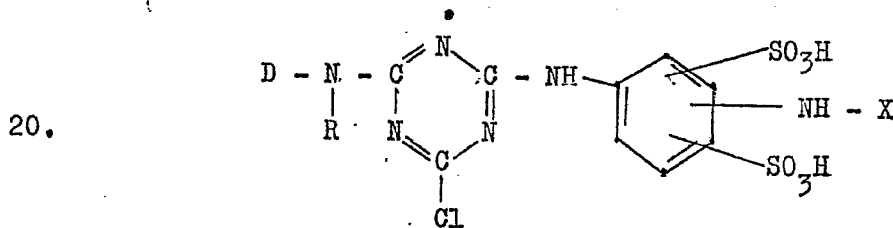


388802

N O T A  
=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra, de fecha 2 de marzo de 1970, nº 9837/70, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención, por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AMINOAZOICOS", caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes aminoazoicos, de fórmula:



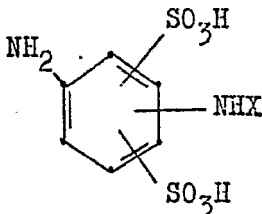
MGE



388802

5. en la que R representa H ó un grupo alquilo, D es el residuo de un complejo 1:1 -metálico de un compuesto aminoazoico de fórmula D-NHR y X es el residuo de un ácido orgánico incoloro que contiene un sustituyente reactivo con celulosa, caracterizado proque comprende hacer reaccionar cloruro cianúrico con un mol de un compuesto de fórmula D-NHR y un mol de una amina incolora de fórmula;

10.



15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la obtención de los colorantes en los cuales el grupo reactivo con celulosa representado por X es un grupo dicloro-s-triazina, se hace reaccionar un mol del ácido fenilendiamina disulfónico con 2 moles de cloruro cianúrico y el producto resultante se hace reaccionar entonces con un mol de compuesto de fórmula D-NHR.

20.

3.- Procedimiento para la preparación de colorantes aminoazoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

ME



388802

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 MAYO 1971

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MODRY  
Por el Firmante: F. Hernández Rolo

MCE