



405478

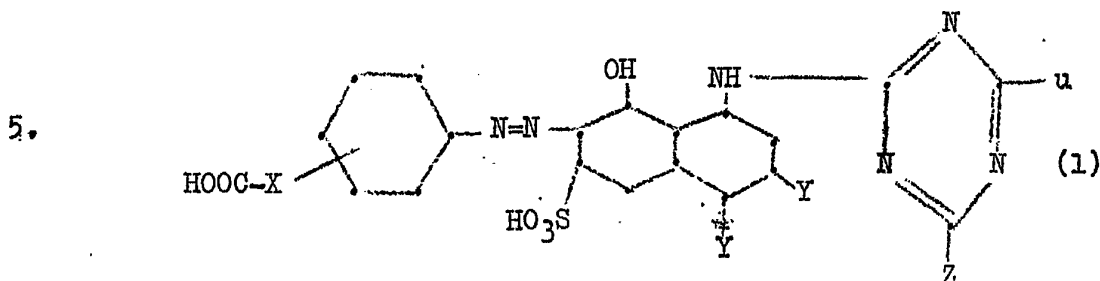
405478

PATENTE
DE
INVENCION

Int. Cl.²: C09B

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS FIBRORREACTIVOS" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (SUIZA)

Este invento se refiere a colorantes azoicos fibrorreactivos de la fórmula



en la que

10. X significa un enlace directo, un grupo alquiénico de peso molecular bajo o un grupo de alquilenmercapto o alquilenoxilo con radical

405478



alquilénico de peso molecular bajo ;

una

- Y significa un átomo de hidrógeno y la otra Y significa el grupo de ácido sulfónico ;
5. Z significa un átomo de halógeno ; y
- u significa un grupo amínico, el cual puede contener un radical fibrorreactivo de cualquier índole.
10. En calidad de miembro puente X entra en cuenta sobre todo un miembro puente alifático de cadena corta, como, por ejemplo, el grupo de metileno, de metilenc-mercapto o de metileno-xilo; pero en particular X es un enlace directo. Colorantes de la fórmula (1) sumamente valiosos son aquellos en los que el grupo HOOC-X- se halla en posición meta o para respecto al grupo azoico.
15. Y es preferentemente en posición alfa hidrógeno y en posición beta el grupo de ácido sulfónico. El átomo de halógeno Z es sobre todo un átomo de bromo o, en particular, de cloro.
20. El substituyente u puede ser el grupo H₂N o un grupo amínico secundario o terciario, como, por ejemplo, el grupo metilamínico, isopropilamínico, isopropo-sipropilamínico, N₁,N-dimetilamínico, N-metílico, N-etilamínico, N₁,N-dibutilamínico, fenilamínico, sulfo-fenilamínico o disulfofenilamínico, o bien el radical de una amina cíclica, como, por ejemplo, el grupo piperidí-nico, piperacínico o morfolínico.
- 25.

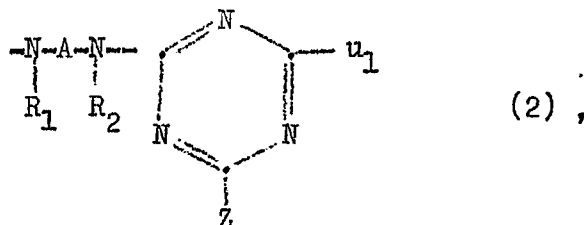
En particular, sin embargo, u es un grupo amí-

405478



nico simple (como, por ejemplo, un grupo morfolínico o metilanilínico), que imparte poca afinidad para la fibra, o también un grupo amínico de la fórmula

5.



10. en la que

R_1 y R_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico de peso molecular bajo ;
 A significa un radical alquilénico o arilénico ;
 Z significa un átomo dehalógeno ; y

15. u_1 significa un átomo de halógeno, un grupo de alcoxilo, ariloxilo, alquilmercapto o arilmercapto o lo mismo que u en la fórmula (1).

Por radicales alquílicos de peso molecular

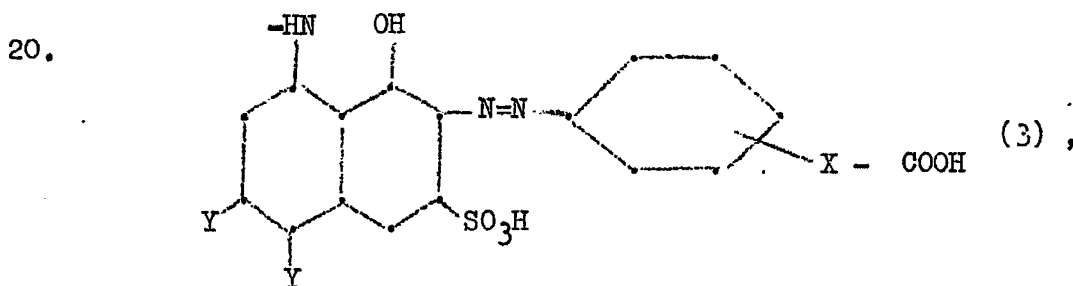
20. bajo deben entenderse los radicales alquílicos con seis átomos de carbono a lo sumo. A puede ser un radical alquilénico de cadena más corta o más larga ; por ejemplo, un radical etilénico o hexilénico, pero de preferencia A es un radical bencénico, en particular el radical m- o p-fe-

25. nilénico. Respecto al símbolo Z cabe remitirse a la explicación de la fórmula (1). Lo mismo vale para el sustituyente u_1 , siempre que éste sea un átomo de halógeno. En concepto de grupos alcofílicos entran en cuenta los radicales de alcoholes primarios, secundarios o ter-

405478



- ciarios, como, por ejemplo, el grupo de metoxilo, etoxilo, propiloxilo, isopropoxilo o 1,1-dimetilettoxilo ; los radicales de dialcoholes eterificados, como, por ejemplo, el grupo de etoxietoxilo o metoxipropiloxilo ; los radicales de alcoholes alifáticos insaturados, como, por ejemplo, el grupo de alquiloxilo o propargiloxilo ; o los radicales de alcoholes alifáticos que contienen grupos cíclicos, como, por ejemplo, el grupo de benciloxilo, furfuriloxilo o tetrahidrofurfuriloxilo. En concepto de grupos ariloxílicos cabe señalar los radicales de fenoles y naftenos, en particular el grupo de fenoxilo, sulfofenoxilo o disulfofenoxilo. En concepto de grupos alquílicos o arilmercapáticos merecen citarse el grupo de metilo y el de fenilmercapto.
15. En una modalidad preferida de realización, u_1 en la fórmula (2) es igual al radical cromógeno del colorante de la fórmula (1), o sea un grupo amínico de la fórmula



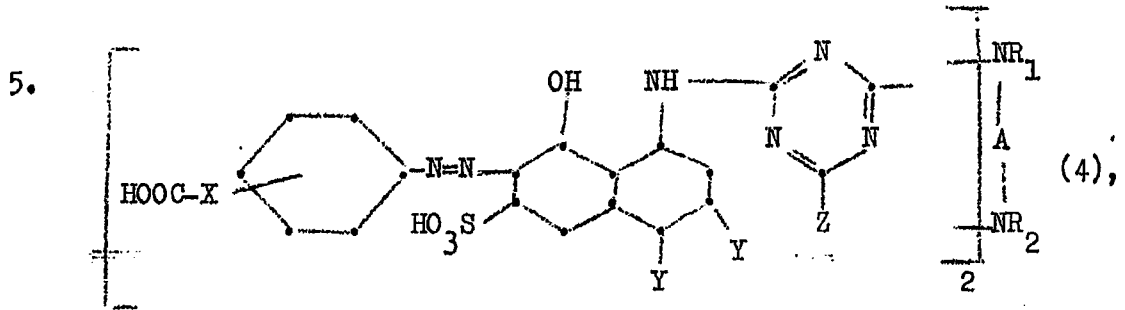
25. en la que Y y X tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la explicación de la fórmula (1).

Los colorantes de esta modalidad preferida

405478



de realización son simétricos en su estructura fundamen-
tal y corresponden a la fórmula general



10.

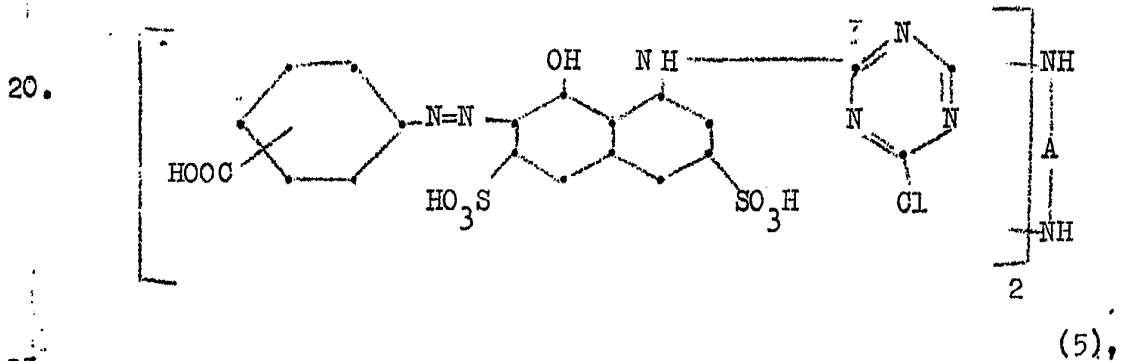
en la que

X, Y y Z o respectivamente

R₁, R₂ y A tienen el mismo significado que se les ha
atribuido en la explicación de las fórmulas
(1) y respectivamente (2).

15.

Un subgrupo importante de estos colorantes
disazoicos bisreactivos de la fórmula (4) lo constituyen los
colorantes de la fórmula



25.

en la que

A significa un radical m- o p-fenilénico.

La preparación de los colorantes azoicos fi-
brorreactivos de la fórmula (1) se efectúa por copula-

405478



ción, acilación y condensación.

Así, puede copularse el compuesto diazoico de una amina de la fórmula

5.



con ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico

10. nico y acilarse el producto de la copulación con una trihalogen-1,3,5-triacina, a continuación de lo cual un átomo de halógeno del radical dihalogentriacínico del compuesto obtenido puede, mediante condensación con amoníaco o con una amina, reemplazarse por uno de los
15. radicales correspondientes a los compuestos que se han mencionado. Las reacciones parciales pueden efectuarse en cualquier orden de sucesión. En lugar de una trihalogen-1,3,5-triacina, puede emplearse como agente acilante también una 4,6-dihalogen-1,3,5-triacina que contenga,
20. ligado en la posición 2, un grupo H_2N o el radical de una amina. El agente acilante puede también hacerse reaccionar antes de la copulación con el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico, de manera que la copulación se efectúe como último paso de la reacción, etc.

25.

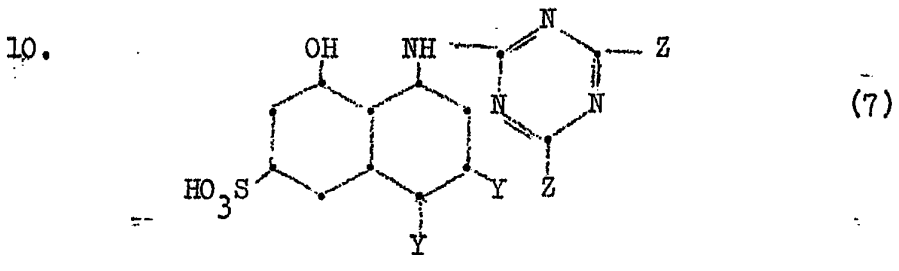
Quando el radical u en los colorantes de la fórmula (1) es un radical de la fórmula (2), aumenta el número de las reacciones parciales realizables en cualquier orden de sucesión y en consecuencia el número

405478



ro de las variantes de preparaci3n posibles, sobre todo cuando, en el compuesto tomado en consideraci3n, el sustituyente u₁ en el radical de la f3rmula (2) significa un radical de la f3rmula (3).

5. Estos colorantes pueden obtenerse haciendo reaccionar haluros de trician3geno con 3cido l-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6- o -4,6-disulf3nico, para formar compuestos de la f3rmula



15. condensando estos 3ltimos con aminas de la f3rmula



20. haciendo reaccionar los productos obtenidos de la condensaci3n con di- o tri-halogen-1,3,5-triacinas, cambiando, en el caso mencionado en segundo lugar, mediante condensaci3n con amoniaco, una amina, alcohol, fenol o mercaptano o respectivamente con 3cido l-amino-8-hidroxi-naftalin-

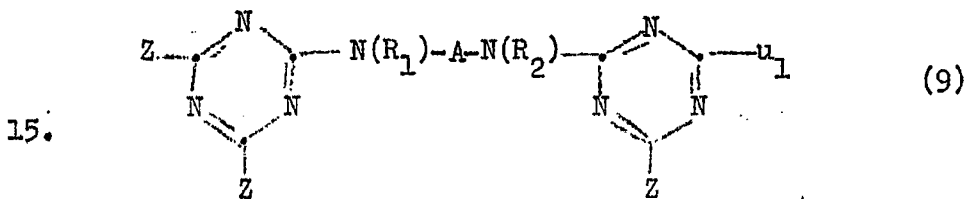
25. 3,6- o -4,6-disulf3nico o con la amina primaria del radical de la f3rmula (3), un 3tomo de hal3geno del radical dihalogentriac3nico formado por uno de los radicales correspondientes, y formando, en una etapa cualquiera del procedimiento, o sea antes o despu3s de las condensaciones,

405478



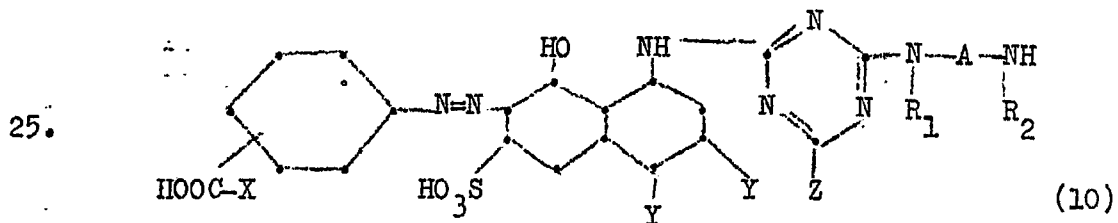
mediante copulación con compuestos diazoicos de aminas de la fórmula (6), los respectivos compuestos azoicos o respectivamente disazoicos. Se obtienen igualmente los compuestos azoicos bisreactivos conformes a este invento

5. si, en el procedimiento que se ha descrito, en lugar de una diamina de la fórmula (8) se emplea una diamina ya monoacilada con un agente acilante que contenga un radical fibrorreactivo, en particular con una di- o tri-halogen-1,3,5-triacina. Otra variante de preparación consiste en
10. condensar el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico con un compuesto de la fórmula



y, antes o después de la condensación, asociar con compuestos diazoicos a base de aminas de la fórmula (6).

20. Los compuestos azoicos bisreactivos son asequibles también haciendo reaccionar compuestos azoicos de la fórmula



con un agente acilante que presente un radical fibrorre-

405478



activo, en particular con 4,6-di-halogen-1,3,5-triazinas que contengan el radical, ligado en la posición 2, del amoníaco, de una amina, de un alcohol, de un fenol o de un mercaptano o respectivamente el radical de la fórmula

5. (3).

Sin embargo, los compuestos disazoicos de la fórmula (4) se preparan preferentemente mediante copulación del compuesto diazoico a base de una amina de la fórmula (6) con el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6- o -4,6-disulfónico, acilación con un haluro de triclorógeno del colorante monoazoico obtenido y condensación del colorante monoazoico monorreactivo formado, en la relación molar 2:1, con una diamina de la fórmula (8).

10. En las fórmulas (6) a (10) que anteceden, los símbolos X, Y, Z, R₂, A y u₁ tienen el significado que se les ha atribuido en las explicaciones de las fórmulas (1) y (2).

15. En concepto de materias de partida de la fórmula (6) entran en consideración, por ejemplo, los ácidos aminocarboxílicos siguientes :

20. el ácido beta-(2-amino-fenil)-propiónico,
el ácido beta-(3-amino-fenil)-propiónico,
el ácido beta-(4-amino-fenil)-propiónico,
25. el ácido gamma-(2-amino-fenil)-butírico,
el ácido beta-(4-amino-fenil)-butírico,
el ácido beta-(3-amino-fenil)-isobutírico,
el ácido gamma-(2-amino-fenoxi)-butírico,
el ácido alfa-(4-amino-fenoxi)-propiónico,

405478



el ácido gamma-(4-amino-fenoxi)-butírico,
pero en particular

- el ácido 2-, 3- o 4-amino-benzoico,
- el ácido 2-, 3- o 4-amino-fenilacético,
- 5. el ácido 4-aminofenilmercapto-acético y
- el ácido 2-, 3- o 4-amino-fenoxiacético.

La diazoación de estas aminas se efectúan por métodos ya usuales, con ayuda por ejemplo, de nitrito sódico y ácidos minerales, y la copulación con el ácido 10. 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico se efectúa igualmente por métodos ya conocidos, en medio alcalino acuoso.

En calidad de agentes acilantes cabe señalar las halogen-1,3,5-triacinas siguientes:

- 15. la 2,4,6-tricloro(tribromo o trifluoro)-1,3,5-triacina y asimismo las 4,6-dicloro (dibromo o difluoro)-1,3,5-triacinas que están substituídas en la posición 2 por un radical arílico o alquílico (por ejemplo, un radical fenílico, metílico o etílico) o por el radical de un compuesto 20. mercáptico alifático o aromático, ligado por medio del átomo de azufre, o de un compuesto hidroxílico alifático o aromático, ligado por medio del átomo de oxígeno ; o en particular por un grupo NH_2 o por el radical de un compuesto 25. amínico alifático, heterocíclico o aromático ligado por medio del átomo de nitrógeno. Como compuestos de esta índole cuyos radicales pueden ligarse en posición 2 al núcleo triacínico por reacción con trihalogentriacinas, cabe señalar, por ejemplo, los siguientes :

405478



-- compuestos mercápticos o hidroxílicos alifáticos o aromáticos, como

- tioalcoholes,
- ácido tioglicólico,
- 5. tiofenoles,
- alcoxialcanoles,
- alcohol metílico, etílico e isopropílico,
- ácido glicólico,
- fenol,
- 10. cloro- o nitro-fenoles,
- ácidos fenol-carboxílicos y -sulfónicos,
- naftenos,
- ácidos naftensulfónicos, etc. ;

pero en particular el amoníaco y los compuestos que contienen grupos amínicos acilables, como

- 15. hidroxilamina,
- hidracina,
- fenilhidracina,
- ácidos fenilhidracinosulfónicos,
- 20. éter monoalquílico de glicol,
- metilamina,
- etilamina,
- isopropilamina,
- metoxietilamina,
- 25. metoxipropilamina,
- dimetilamina,
- dietilamina,
- metilfenilamina,
- etilenfenilamina,

405478



- cloroetilamina,
etanolaminas,
propanolaminas,
bencilamina,
5. ciclohexilamina,
morfolina,
piperidina,
piperacina,
éster de ácido aminocarbónico,
10. éster etílico de ácido aminoacético,
ácido aminoetansulfónico,
ácido N-metilaminoetansulfónico ;
y sobre todo las aminas aromáticas, como
anilina,
15. N-metilanilina,
toluidinas,
xilidinas,
cloroanilinas,
p- o m-aminoacetanilida,
20. aminofenoles,
anisidina,
fenetidina,
y en particular las anilinas que contienen grupos ácidos ;
ácido sulfanílico,
25. ácido metanílico,
ácido ortanílico,
ácido anilin-disulfónico,
ácido aminobencilsulfónico,
ácido anilino-omega-metansulfónico,

405478



ácidos aminobenzodicarboxílicos,
ácidos naftilamino-mono-, -di- y tri-sulfónicos,
ácidos aminobenzoicos, como

el ácido 2-hidroxi-5-aminobenzoico,

5. y también compuestos coloreados o compuestos con carácter de colorantes, por ejemplo :

ácido 4-nitro-4'-amino-estilben-disulfónico,

ácido 2-nitro-4'-amino-difenilamino-4,3'-estilben-disulfónico,

10. ácido 2-nitro-4'-aminodifenilamino-4,3'-disulfónico,
y en particular los colorantes aminozoicos que contienen todavía a lo menos un grupo amínico reactivo.

15. La introducción del substituyente que se halla en la posición 2 del radical triacínico puede efectuarse también, como ya se ha expuesto antes, después de la acilación o después de la copulación para formar el compuesto azoico de la fórmula (1).

20. Las acilaciones o respectivamente condensaciones de este invento se efectúan convenientemente con empleo de agentes aceptores de ácido, como el carbonato sódico o el hidroxido sódico, y en condiciones tales que en el producto acabado queden todavía átomos de halógeno cambiables, es decir, por ejemplo, en disolventes orgánicos o, a temperaturas relativamente bajas, en medio acuoso.

25. En calidad de materias de partida de la fórmula (8) entran en cuenta las aminas con radical acíclico o cíclico, en particular con un radical alquílico alifático o con un radical aromático. En concepto de aminas con

405478



un radical alquílico alifático cabe señalar, por ejemplo, la etilendiamina, el 1,3-diaminopropano, la hexametilendiamina y la piperacina.

Sin embargo, en calidad de materias de partida de la fórmula (8) entran especialmente en cuenta los m- o p-diaminobencenos, que pueden estar substituídos por átomos de halógeno (como, por ejemplo, átomos de cloro o de bromo), grupos alquílicos (como, por ejemplo, el grupo de metilo, etilo o isopropilo) o grupos carboxílicos o de ácido sulfónico, Como ejemplos cabe reseñar :

- el 1,3- o 1,4-diaminobenceno,
- el 2,4-diaminotolueno,
- el ácido 1,3- o 1,4-diaminobencen-2-carboxílico o -sulfónico,
- 15. el 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbenceno,
- el 1,4-diamino-2,3,5,6-tetrametilbenceno,
- el 1,3-diamino-4-metoxibenceno,
- el 1,3-diamino-4-clorobenceno,
- el 1,3-diamino-4-nitrobenceno,
- 20. el 4,4'-diaminoestilbeno,
- el 4,4'-diaminodifenilmetano,
- la bencidina,
- la 3,3'-dimetil-bencidina,
- la 3,3'-dimetoxi-bencidina,
- 25. la 3,3'-dicloro-bencidina,
- la 3,3'-dicarboxi-bencidina,
- la 3,3'-dicarboximetoxi-bencidina,
- la 2,2'-dimetil-bencidina,

405478



la difenilina y
la 3,3'-dimetilnaftidina.

5. En los compuestos de la fórmula (1) obtenidos por el procedimiento aquí expuesto, los átomos de halógeno móviles de uno u otro substituyente fibrorreactivo pueden reemplazarse con facilidad, por ejemplo mediante reacción con aminas ternarias o con hidracinas (como la dimetilhidradina), de lo cual se originan compuestos fibrorreactivos cuyo substituyente desdoblable constituye un grupo
10. de amonio o hidracinio cuaternario ligado a un átomo de carbono, en particular de un radical heterocíclico.

Los nuevos compuestos azoicos de la fórmula (1) conformes a este invento son utilizables como colorantes. Se los puede aislar y elaborar para componer
15. preparados tintóreos secos utilizables. El aislamiento se efectúa preferentemente a las temperaturas más bajas que sea posible, por salificación y filtración. Los colorantes filtrados pueden secarse, eventualmente después de
20. añadirles agentes de corte o encabezamiento y/o agentes amortiguadores (por ejemplo, después de añadirles una mezcla en partes iguales de fosfato monosódico y fosfato disódico) ; de preferencia, el secamiento se realiza a temperatura no demasiado alta y con presión reducida.
25. Mediante secamiento por pulverización de toda la mezcla de preparación, los preparados secos conformes a este invento pueden en ciertos casos componerse directamente, es decir, sin aislamiento intermedio de los colorantes.

Los nuevos colorantes conformes a este inven-



405478

- to sirven para teñir y estampar los más diversos materiales, como seda, cuero, lana, fibras de superpoliamida y superpoliuretanos, pero en particular materiales celulósicos de estructura fibrosa, como lino, celulosa natural, celulosa regenerada y, sobre todo, algodón. Los colorantes de las fórmulas (4) y (5) se prestan particularmente para teñir la celulosa por el procedimiento de extracción, según el cual se tiñe a temperatura elevada y por largo tiempo (unos 100 a 120 minutos) el género en una solución alcalina de colorante que contiene sales y se fija la tintura. Este procedimiento y los métodos de estampación proporcionan tinturas y estampados que se distinguen normalmente por buena solidez a la luz, alto grado de fijación y, sobre todo, excelentes propiedades de resistencia a la humedad. Los nuevos colorantes muestran además muy buena solubilidad.
- 5.
- 10.
- 15.

- En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso ; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.
- 20.

Ejemplo 1
=====

- 46,7 partes del colorante monoazoico que se obtiene por copulación de ácido p-aminobenzoico, diazoado, con ácido 1-amino-8-naften-3,6-disulfónico, en medio alcalino, se disuelven en forma de la sal sódica en 600 partes de agua y se añade esta solución a una suspensión, helada, de 18,5 partes de cloruro de tricloroetano. Se agi-
- 25.

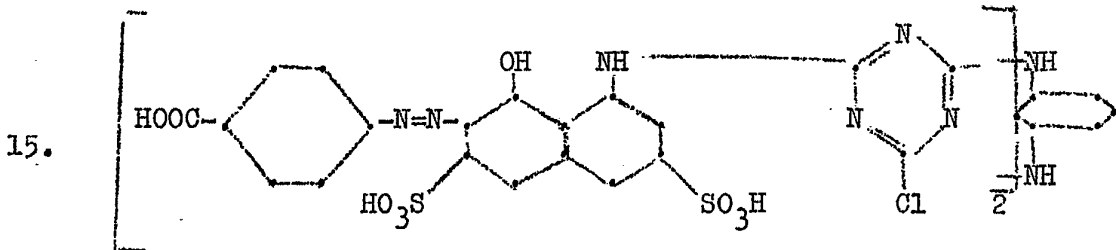
405478



- ta la mezcla entre 0 y 5º y se la neutraliza por adición gradual de una solución diluída de hidróxido sódico. Terminada la condensación, se hace afluir una solución de 5,4 partes de m-fenilendiamina en 100 partes de agua y se agita la mezcla durante una hora entre 30 y 40º, mientras se mantiene el p_H entre 5 y 7 por instilación de solución... de hidróxido sódico. Al final de la condensación se ajusta el p_H a 8 con carbonato sódico, se precipita por adición de acetona el colorante disazoico, se le separa por filtración y se le seca.

El colorante disazoico obtenido, de la fórmula

mula



20. tinte las fibras de celulosa, por el procedimiento de extracción, en presencia de electrolitos y en baño alcalino, con matices rojoazulados puros, de coloración intensa.

Si en vez de la m-fenilendiamina se emplea p-fenilendiamina, se obtiene un colorante de propiedades semejantes. En este caso el colorante puede precipitarse también por adición de cloruro sódico o cloruro potásico.

25. Si se copula, siguiendo las indicaciones de este ejemplo, ácido 1,8-aminonaften-3,6-disulfónico con ácido m-aminobenzoico o m-aminofenoxiacético diazoado, se obtienen colorantes de propiedades semejantes.

405478



La tabla que sigue contiene otros ejemplos de colorantes que se obtienen, según el ejemplo 1, si se hacen reaccionar los colorantes monoazoicos de la columna I con cloruro de triclorógeno y con las diaminas de la columna II en la relación 2:2:1.

Tabla 1

	Colorantes monoazoicos I	Diamina II	Matiz
10.	ácido p-aminobenzoico ácido 1,8-aminonaften-3,6-disulfónico	2,4-diaminotolueno	rojo
15.	"	2,4-Diaminocloro- benceno	"
	"	2,5-diaminotolue- no	"
	"	ácido p-fenilendia- minosulfónico	"
20.	ácido m-aminobenzoico ácido 1,8-aminonaften-3,6-disulfónico	p-fenilendiamina	"
	"	óxido de 4,4'-dia- minodifenilo	"
25.	ácido p-aminofenilacéti- co → ácido 1,8-amino- naften-3,6-disulfónico	p-fenilendiamina	rojo
	"	ácido 4,4'-diamino- difenilurea-2,2'-di- sulfónico	"



	Colorante monoazoicos I	Diamina II	Matiz
5.	ácido p-aminofenoxiacético → ácido 1,8-aminonaften-3,6-disulfónico	m-fenilendiamina	rojo fuertemente azulado
	"	1,4-diaminoetano	"
	ácido m-aminofenoxiacético → ácido 1,8-aminonaften-3,6-disulfónico	ácido 4,4'-diaminodifeniloxietan-2,2'-disulfónico	"
10.	ácido amino-isoftálico → ácido 1,8-aminonaften-3,6-disulfónico	m-fenilendiamina	"
	ácido 1-aminobencen-3,4-dicarboxílico → ácido 1,8-aminonaften-3,6-disulfónico	"	"
15.	ácido p-aminobenzoico → ácido 1,8-aminonaften-3,6-disulfónico	ácido p-fenilendiamino-carboxílico	"
20.			

Ejemplo 2

25. Se disuelven neutramente 31,9 partes de ácido 1,8-aminonaften-3,6-disulfónico con adición de hidróxido sódico y se añade la solución a una suspensión acuosa, helada, de 18,5 partes de cloruro de triclanógeno. Se agita la mezcla durante 2 horas entre 0 y 5° y se la neutraliza con una solución diluida de hidróxido sódico

405478



- procediendo de modo que la reacción se mantenga siempre con débil grado de acidez congo. Terminada la condensación, se agrega una solución diazoica preparada de la manera ordinaria a base de 13,7 partes de ácido antrán-
5. lico. Se instilan en el curso de 1 a 2 horas alrededor de 50 volúmenes de solución 2 N de hidróxido sódico y, terminada la copulación, se añade una solución de 5,4 partes de m-fenilendiamina en 100 partes de agua, se calienta hasta 35° y se mantiene esta temperatura durante 2 horas. Se neu-
10. traliza la mezcla reaccional por adición gradual de una solución diluida de hidróxido sódico, se precipita por salificación el colorante bis-diclorotriacilamínico originado, se le separa por filtración y se le seca. El colorante puede precipitarse también mediante la adición de acetona o alcohol.
- 15.

Este colorante tiñe las fibras de celulosa, por el procedimiento de extracción, con matices rojos, sólidos y vigorosos.

20. Ejemplo 3

- Procediendo según las indicaciones del Ejemplo 2, se condensan 31,9 partes de ácido 1,8-aminonaften-3,6-disulfónico con 18,5 partes de cloruro de triclanógeno. A la solución del producto de condensación primario obtenida se añade en el curso de 10 minutos una solución acuosa
25. de 5,4 partes de m-fenilendiamina. Se calienta gradualmente hasta 30° y se instilan en el curso de una hora alrededor de 50 volúmenes de solución 2 N de hidróxido sódico, procediendo de modo que no se sobrepase de $p_H 6$. Terminada

405478



- la condensación, se agrega una solución de 20 partes de carbonato sódico anhidro y a continuación, a 5-10°, la solución diazoica de 13,7 partes de ácido p-aminobenzoico. Al final de la copulación, se precipita el colorante por adición
5. de acetona o alcohol, se le separa por filtración y se le seca. El colorante es idéntico al que se preparó en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

10. Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 1, se condensan 46,7 partes de ácido 7-(p-carboxifenilazo)-1,8-aminonaften-3,6-disulfónico con 18,5 partes de cloruro de triclanógeno. Al producto de condensación obtenido se añaden a gotas 8,3 partes de morfolina. Se agita la mezcla
15. reaccional a 30° y se la neutraliza gradualmente con una solución diluída de hidróxido sódico. Terminada la reacción, se concentra la solución en vacío, hasta sequedad. El colorante obtenido tñe la celulosa con matices rojos sólidos.

- Si en lugar de la morfolina se emplea la cantidad correspondiente de etanolamina o de N-metilanilina,
20. se obtienen colorantes de propiedades semejantes.

- La table que sigue contiene otros ejemplos de colorantes que se obtienen como en el Ejemplo 4, si se hacen réaccionar entre sí con cloruro de triclanógeno
25. y las aminas (III), en la relación 1:1:1, los colorantes monoazoicos obtenidos a base de los componentes diazoicos (I) y los componentes de copulación (II).

405478



Tabla 2

	Componente diazoico (I)	Componente de copulación (II)	Aminas (III)	Matiz
5.	ácido p-amino-benzoico	ácido 1,8-aminonaf-ten-3,6-disulfónico	amoníaco	rojo
	"	"	ácido metaní-lico	"
10.	"	"	ácido sulfoní-lico	"
	"	"	ácido antraní-lico	"
	"	"	ácido sulfoan-tranílico	"
15.	"	"	etilamina	"
	"	"	dietilamina	"
	ácido m-amino-benzoico	"	morfolina	"
20.	"	"	ácido m-amino-benzoico	"
	ácido m-feno-xiacético	"	morfolina	"
	"	"	etanolamina	"
25.	"	"	ácido 1-amino-naftalin-6-sul-fónico	"
	ácido p-amino-benzoico	ácido 1,8-amino-naften-4,6-disul-fónico	ácido metaní-lico	rojo

405478



Componente diazoico (I)	Componente de copulación (II)	Aminas (III)	Matiz
ácido aminoi-softálico	ácido 1,8-aminonaf-ten-3,6-disulfónico	morfolina	rojo

5.

Ejemplo 5

10. Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 1, se condensan 46,7 partes de ácido 7-(p-carboxifenilazo)-1,8-amino-naften-3,6-disulfónico con 18,5 partes de cloruro de tricianaógeno. Al producto de condensación resultante se añade una solución acuosa, neutra, de 18,8 partes de ácido m-fenilendia-
15. amino-sulfónico y se ajusta en el curso de una hora, a temperatura de 30° y con ayuda de una solución diluída de hidró-
xido sódico, el p_H a 6. Luego se enfría hasta 5°, se trata con una suspensión acuosa, fina, de 18,5 partes de cloruro de
20. tricianaógeno y se agita durante 1 a 2 horas, mientras se mantiene el p_H entre 5 y 6 por adición de una solución de hidró-
xido sódico.
25. Terminada la condensación, se agregan 50 partes de una solución de hidróxido amónico al 10 % y se mantiene la mezcla reaccional durante 2 horas a 40°. Luego se precipita el colorante por salificación, se le separa por filtra-
ción y se le seca. Este colorante tiñe el algodón con matices
rojos sólidos.

Ejemplo 6

Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 5, se condensan primeramente 18,5 partes de cloruro de tricianaógeno



con 46,7 partes de colorante monoazoico y 18,8 partes de ácido m-fenilendiaminosulfónico. A 30°, se añaden a la solución obtenida 20 partes de 2,4-dicloro-6-isopropoxitriacina y se mantiene el p_H entre 6 y 7 por instilación de una solución diluída de hidróxido sódico. Terminada la condensación, se precipita el colorante por salificación, se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tiñe el algodón con matices rojos.

En la tabla que sigue se reseñan otros ejemplos de colorantes, los cuales se preparan condensando con cloruro de tricianógeno y una diamina (III) los colorantes monoazoicos obtenidos a base de los componentes (I) y (II) y haciéndolos reaccionar por último con uno de los componentes reactivos (IV).

15.

Tabla 3

	Componente diazoico (I)	Componente de copulación (II)	Diamina (III)	Componente reactivo(IV)
20.	ácido p-amino-benzoico	ácido 1,8-amino-naften-3,6-disulfónico	ácido p-fenilendiaminosulfónico	cloruro de tricianógeno
	"	"	"	2,4-dicloro-6-aminotriacina
25.	"	"	"	2,4,5,6-tetracloropirimidina

405478



	Componente diazoico (I)	Componente de copulación (II)	Diamina (III)	Componente reactivo (IV)
5.	ácido p-amino-benzoico	ácido 1,8-amino-naften-3,6-disulfónico	ácido p-fenilendiamino-sulfónico	
	"	"	"	2,4,6-tricloropirimidina
10.	"	"	ácido m-fenilendiamino-sulfónico	4-metil-5-cloro-2,6-dimetil-sulfonilpirimidina
	"	"	"	5-cloro-2,4,6-trifluoropirimidina
15.	ácido o-aminobenzoico	"	"	cloruro de ácido beta-cloropropiónico
20.	"	"	"	cloruro de ácido alfa-bromoacrilico
25.	ácido m-fenoxiacético	ácido 1,8-amino-naften-3,6-disulfónico	ácido m-fenilendiamino-sulfónico	cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxílico

405478



Componente diazótico	Componente de copulación (II)	Diamina (III)	Componente reactivo (IV)
5. ácido m-fenoxiacético	ácido 1,8 aminonaften 3,6-disulfónico	ácido m-fenilendiamino sulfónico	cloruro de ácido 2-clorobenzoiazol-6-carboxílico
"	"	"	2,4-dicloro-6-fenoxitriacina

10.

Ejemplo 7

15.

Se disuelven neutramente en agua 33,2 partes del producto de reacción de 18 partes de 2,4-dicloro-6-metoxitriacina y 18,8 partes de ácido m-fenilendiamino-sulfónico. A esta solución se añade la solución acuosa, neutra, que se ha obtenido por condensación de 46,7 partes de ácido 7-(p-carboxifenilazo)-1,8-aminonaften-3,6-disulfónico con 18,5 partes de cloruro de triclorógeno. Se agita la mezcla durante algunas horas entre 40° y 50° y se mantiene el p_H entre 5 y 7 por adición de una solución acuosa de hidróxido sódico. Terminada la condensación, se precipita el colorante por salificación, se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tiñe las fibras de celulosa con matices rojos.

20.

25.

Ejemplo 8

A una suspensión fina de 18,5 partes de clo-

405478



- ruro de tricianógeno en 250 partes de agua helada se añade una solución neutra de 31,9 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalín-3,6-disulfónico y, en el curso de una hora, se instilan alrededor de 100 partes de lejía 1 N de sosa cáustica. Terminada la reacción, se trata la solución obtenida con una solución neutra de 18,8 partes de ácido m-fenilendiamino-sulfónico y se mantiene el p_H entre 3,5 y 4,0 por instilación de lejía 1 N de sosa cáustica. Al final de la condensación, se neutraliza la solución. Después de agregar 15 partes de bicarbonato sódico, se hace afluir el compuesto diazoico preparado de la manera ordinaria a base de 17,3 partes de ácido ortanílico. Terminada la copulación, se trata la solución de colorante con 23 partes de isopropoxidiclorotriacina y se calienta a 40-50°, mientras se mantiene el p_H entre 6,5 y 7. Al final de la reacción, la solución de colorante que resulta se evapora en vacío, hasta sequedad.

Ejemplo 9

20. A una solución neutra del producto de condensación secundario a base de 18,5 partes de cloruro de tricianógeno, 31,9 partes de ácido 1,8-aminonaften-3,6-disulfónico y 10,7 partes de N-metilanilina se añaden 15 partes de bicarbonato sódico y el compuesto diazoico obtenido de 13,7 partes de ácido de p-aminobenzoico. El colorante que resulta tiñe el algodón con matices rojos.

Ejemplo 10

A una solución de 32 partes de ácido 2,4-

405478



- dicloro-6-fenilaminotriacín-3'-sulfónico en 400 partes de agua se añade una solución neutra de 46,7 partes de ácido 7-(p-carboxifenilazo)-1,8-aminonaften-3,6-disulfónico y se calienta a 50° mientras se mantiene el p_H entre 5 y 7 por instilación de lejía 1 N de sosa cáustica.
5. Terminada la condensación, se concentra hasta sequedad.

Prescripción tintórea I

- Con adición de 10,5 partes de sodio m-nitrobencensulfónico se disuelven 2 partes de colorante en 100 partes de agua. Con la solución resultante se impregna un tejido de algodón de modo que su peso se incremente en el 75 % y luego se le seca.
- 10.

- A continuación se impregna el tejido con una solución, calentada a 20°, que contiene por litro 20 g de hidróxido sódico y 300 g de cloruro sódico, se exprime hasta el 75 % de incremento de peso, se vaporiza la tintura a 100-101° durante 60 segundos, se le enjuaga, se la enjabona durante un cuarto de hora en una solución hirviente al 0,3 % de un detergente desionizado, se enjuaga otra vez y se seca.
- 15.
- 20.

Prescripción para estampar

- Con agitación rápida, se esparcen 2 partes de colorante en 100 partes de un espesamiento generatriz que contiene 45 partes de espesamiento de alginato sódico al 5 %, 32 partes de agua, 20 partes de urea, 1 parte de sodio m-nitrobencensulfónico y 2 partes de bicarbonato sódico.
- 25.

Con la pasta de estampar así obtenida se es-

405478



5. tampa un tejido de algodón en una estampadora de rodillos y la tela estampada que se obtiene se vaporiza durante 4 a 8 minutos y a 100° en vapor saturado. Luego se enjuaga a fondo en agua fría y agua caliente el tejido estampado, con lo cual se pueden eliminar de la fibra con mucha facilidad las porciones no fijadas químicamente, y a continuación se seca.

Prescripción tintórea II

10. Se disuelven en 100 partes de agua 2 partes del colorante obtenible según el ejemplo 1, Se añade esta solución a 3 900 partes de agua fría. Se agregan 80 partes de cloruro sódico y se introducen en este baño tintóreo 100 partes de un tejido de algodón.

15. Se aumenta la temperatura hasta 80° en el curso de 45 minutos, mientras se agregan al cabo de treinta minutos 40 partes de fosfato trisódico y 80 partes más de cloruro sódico. Se mantiene la temperatura durante treinta minutos a 80°, se enjuaga y se enjabona la tintura durante 15 minutos en una solución hirviente al 0,3 %
20. de un detergente desionizado, se vuelve a enjuagar y se seca.

Resulta una tintura rojoazulada, resistente al lavado y a la luz.

25.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes rei-

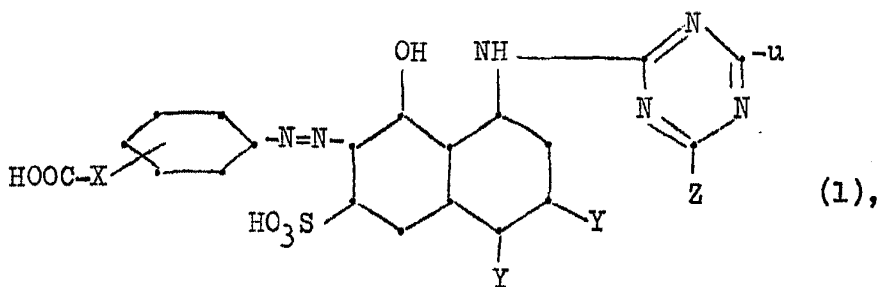
405478



vindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 11471/71 del 4 de Agosto de 1971 y nº 10.308/72 del 10 de Julio de 1972.

1. Procedimiento para la preparación de colo-

5. rantes azoicos fibrorreactivos de la fórmula



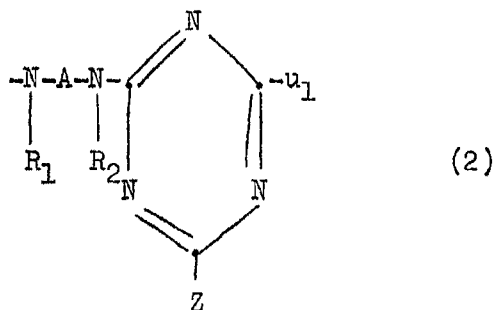
en la que

15. X significa un enlace directo, un grupo alquí-
lénico de peso molecular bajo o un grupo al-
quilenmercaptico o alquilenoxílico con radical
alquílico de peso molecular bajo;

una Y significa un átomo de hidrógeno y la otra Y
significa el grupo de ácido sulfónico;

Z significa un átomo de halógeno; y

20. u significa un grupo amínico de la fórmula



en la que

405478



R₁ y R₂ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico de peso molecular bajo,

5.

A representa un radical alquilénico o arilénico,

Z representa un átomo de halógeno y

u₁ representa un átomo de halógeno, un grupo de alcoxilo, ariloxilo, alquilmercapto o arilmercapto o un grupo

10.

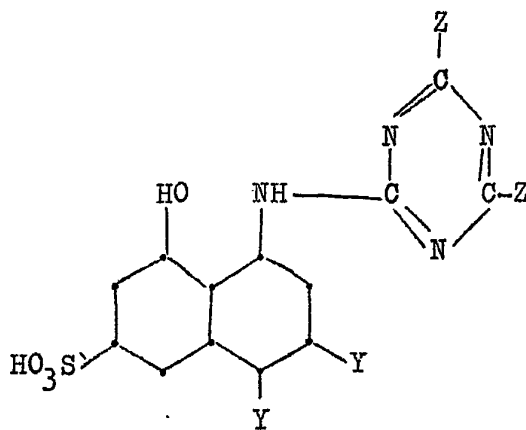
amínico,

por copulación, acilación y condensación.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de compuestos de la fórmula (1), caracterizado por condensarse haluros de triclorógeno con ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico, para formar compuestos de la fórmula

15.

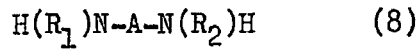
20.



25.

en la que el significado de los símbolos

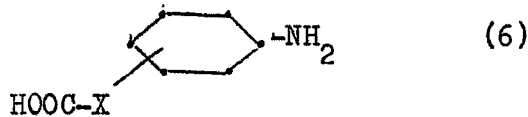
Z e Y se deduce de la fórmula (1) ya explicada, condensarse estos compuestos con aminas de la fórmula



5. hacerse reaccionar con di- o tri-halogen-triacinas los productos de condensación obtenidos, en el caso de las trihalogen-triacinas cambiarse un átomo de halógeno del radical dihalogentriacínico formado por uno de los radicales correspondientes, mediante condensación con amoníaco, una amina, alcohol, fenol o mercaptano o respectivamente con ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico o con la amina primaria del radical de la fórmula (3), y en una etapa cualquiera del procedimiento (antes o después de las condensaciones) formarse compuestos azoicos mediante copulación con compuestos diazoicos de aminas de la fórmula

10.

15.

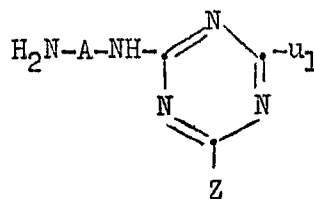


en la que

20. R_1, R_2, A y X tienen los significados que se les atribuyen en la explicación de las fórmulas (1) y (8).

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar compuestos de la fórmula (7) con compuestos de la fórmula

25.



405478



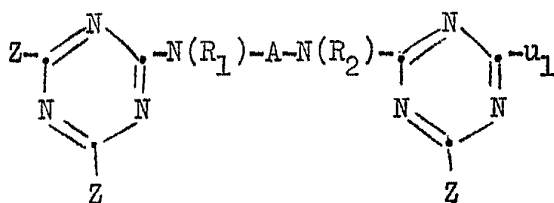
en la que

Z, A y u_1 tienen los significados que se les atribuyen en la explicación de la fórmula (2), y copularse con compuestos diazoicos de aminas de la fórmula (6).

5.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por condensarse ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico con un compuesto de la fórmula

10.



en la que

15.

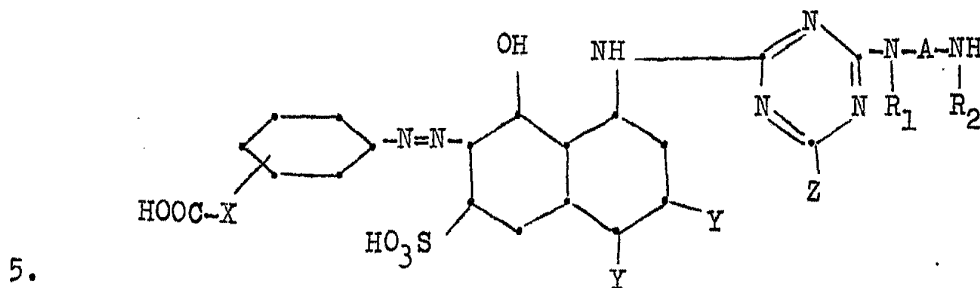
R_2 significa un radical bencénico, mientras que

Z, R_1 , R_2 , A y u_1 tienen los significados que se les atribuyen en la explicación de la fórmula (2), y, antes o después de la condensación, copularse con compuestos diazoicos de aminas de la fórmula (6).

20.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar compuestos de la fórmula

405478

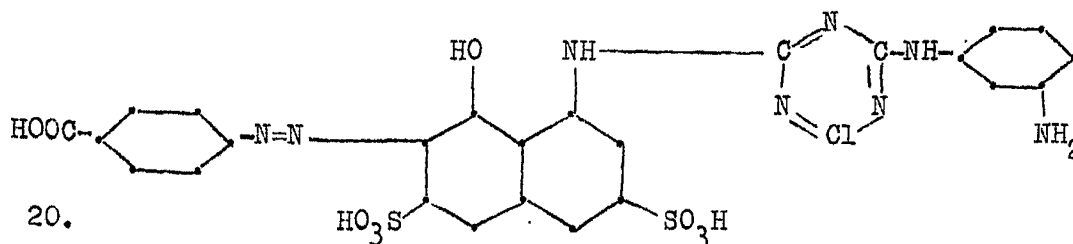


en la que

X, Y, Z, R₁, R₂ y A tienen los significados que se les atribuyen en la reivindicación 2,

10. con 4,6-dihalogen-1,3,5-triacinas que contienen, ligado en posición 2, el radical del amoniaco, de una amina, de un alcohol, de un fenol o de un mercaptano o el radical de la fórmula (3).

15. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por condensarse compuestos de la fórmula



con 4,6-dicloro-1,3,5-triacinas que contienen en posición 2 un grupo amínico o un radical (unido por un átomo de oxígeno) alquílico de peso molecular bajo.

25. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por condensarse compuestos de la fórmula expuesta en dicha reivindicación con 4,6-dicloro-1,3,5-

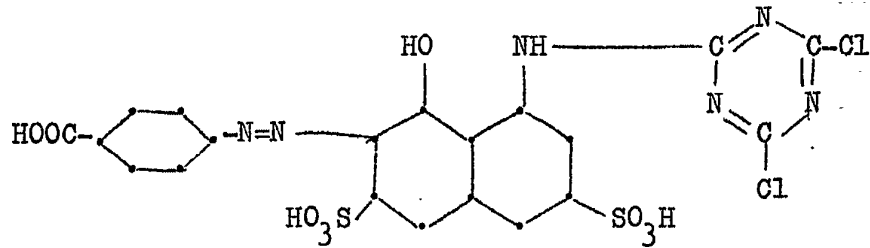
405478



-triacinas que contienen en posición 2 un radical de metoxilo, etoxilo, propiloxilo o isopropoxilo.

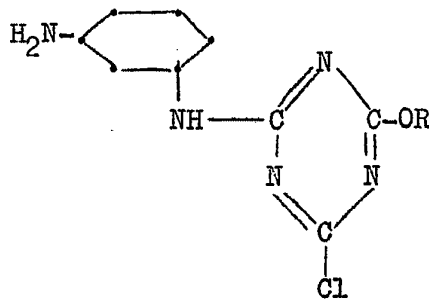
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por condensarse un compuesto de la fórmula

5.



10.

con un compuesto de la fórmula



15.

en la que

R es un radical alquílico de peso molecular bajo.

20.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por seleccionarse preferentemente los compuestos de la fórmula expuesta on dicha reivindicación en los que R significa un grupo de metilo, etilo, propilo o isopropilo.

25.

10. Procedimiento para la preparación de colo-

= 36 =

405478



rantes azoicos fibrórreactivos.

Según se describe y reivindica en la presente
nota reivindicatoria que consta de 36 hojas foliadas y
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 3 de Agosto 1972

p.a.

JAIME ICERN

p. p.

~~_____~~
Firmado JOSÉ F. NIETO