



CO9B

412472

PATENTE
DE
INVENCION

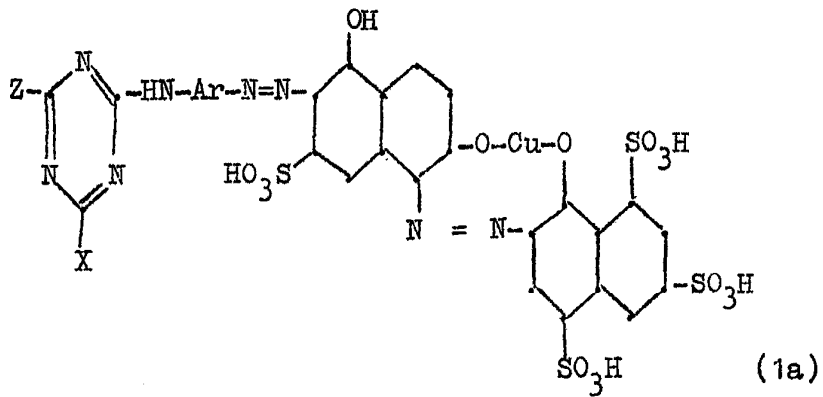
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES FIBRORREACTIVOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

- 0 -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación de nuevos colorantes reactivos de la fórmula

5.



10.

412472



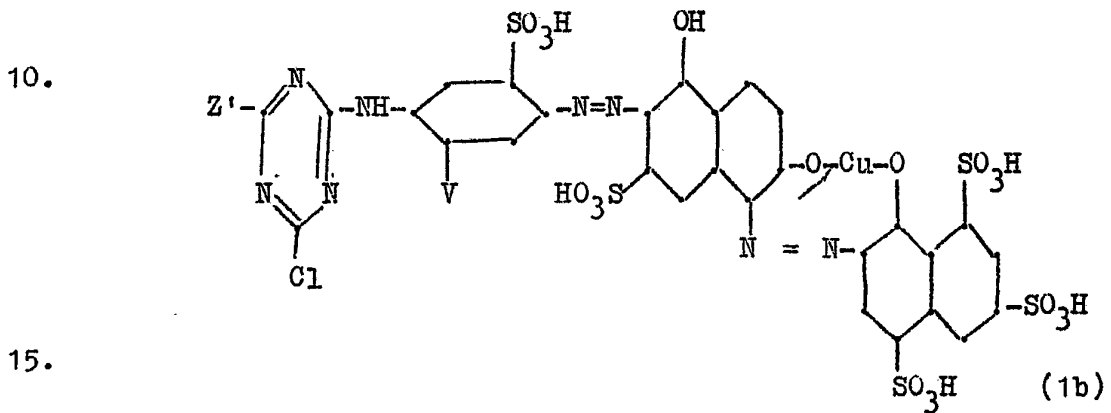
en la que

Ar es un radical fenilénico que contiene uno o dos grupos sulfónicos;

X es un átomo de halógeno; y

5. Z es un grupo amínico, eventualmente substituído, un grupo alcoxílico o un grupo ariloxílico.

Particular interés tienen los colorantes de la fórmula



en la que

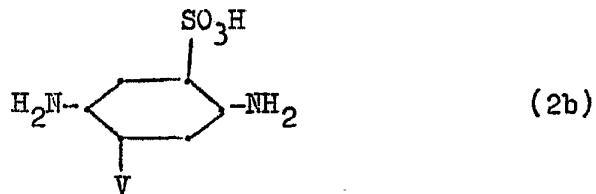
V es un grupo de ácido sulfónico o preferentemente un átomo de hidrógeno y

20. Z es un grupo amínico, un grupo alquilamínico (eventualmente substituído) o, de preferencia, un grupo sulfofenilamínico.

Para la preparación de estos compuestos, se condensa, de una parte, una diamina de la fórmula



25. o respectivamente



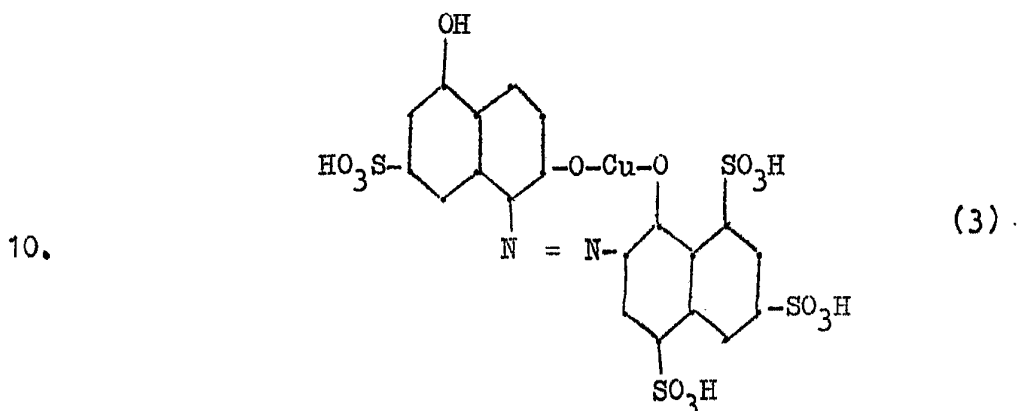


donde

Ar y V tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

con una halogentriacina y, de otra parte, se la diazoa y

5. se la copula con un componente de copulación de la fórmula



Estos dos pasos de reacción pueden efectuarse en el orden de sucesión que se quiera.

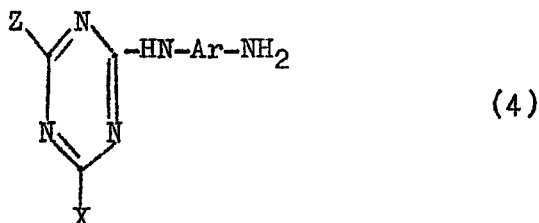
15.

El sustituyente Z o respectivamente Z' puede a voluntad introducirse en el radical triacético antes o después de la condensación de la halogentriacina con la diamina de la fórmula (2a) ó (2b). En consecuencia, el último paso en la síntesis de los colorantes de la fórmula (1a) puede ser una copulación o una condensación, a saber:

20.

a) copulación del compuesto diazoico de una amina de la fórmula

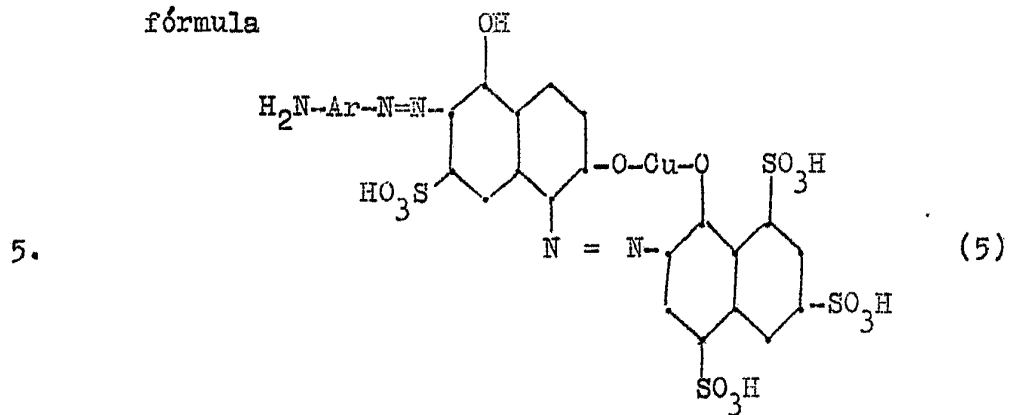
25.



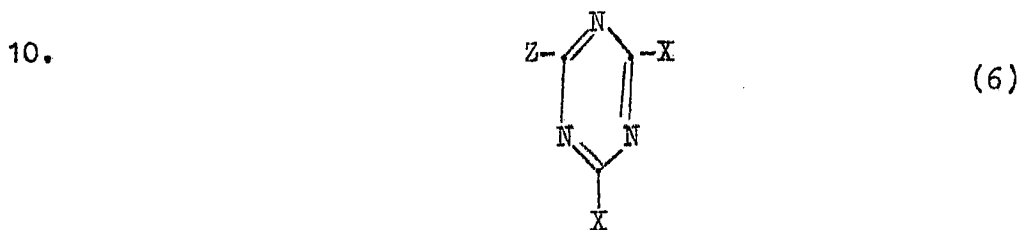
con un componente de copulación de la fórmula (3);

b) condensación de un compuesto aminodisazoico de la

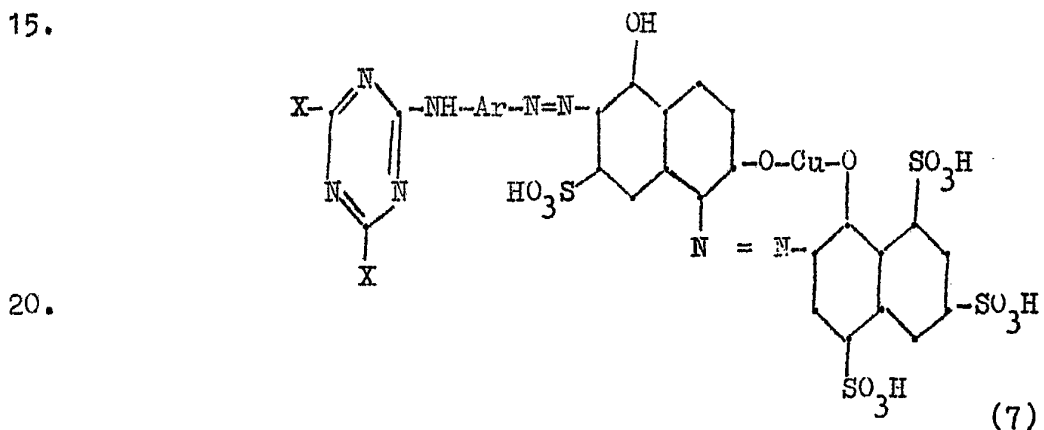
fórmula



con una diahalogentriacina de la fórmula



c) condensación de un compuesto de la fórmula



con un compuesto de la fórmula HZ.

25.

Los símbolos Ar, X y Z tienen aquí siempre el significado que se les ha atribuido en la fórmula (1a).

En calidad de compuestos HZ o respectivamente HZ' cabe señalar, por ejemplo, los siguientes:

- compuestos de mercapto o hidroxilo alifáticos o aromáticos, como



- tiocalcoholes,
- ácido tioglicólico,
- tiourea,
- tiofenoles,
- 5. alcohol metílico, etílico o isopropílico,
- ácido glicólico,
- fenol,
- cloro- ó nitro-fenoles,
- ácidos fenol-carboxílicos y -sulfónicos,
- 10. naftenos,
- ácidos naftensulfónicos, etc.,
- pero en especial el amoníaco y los compuestos que contienen grupos amínicos acilables, como
- hidroxilamina,
- 15. hidracina,
- fenilhidracina,
- ácidos fenil-hidracin-sulfónicos,
- ácido carbamídico y sus derivados,
- semi- y tiosemi-carbácidas y -carbazonas,
- 20. metilamina,
- etilamina,
- isopropilamina,
- metoxipropilamina,
- metoxietilamina,
- 25. dimetilamina,
- dietilamina,
- metilfenilamina,
- etilfenilamina,
- cloroetilamina,



- etanolaminas,
- propanolaminas,
- bencilamina,
- ciclohexilamina,
- 5. morfolina,
- piperidina,
- piperacina,
- ésteres de ácido aminocarbónico,
- éster etílico de ácido aminoacético,
- 10. ácido aminoetansulfónico,
- ácido N-metilaminoetansulfónico;
- y sobre todo aminas aromáticas, como
- anilina,
- n-metilánilina,
- 15. toluidinas,
- xilidinas,
- cloroanilinas,
- p- ó m-aminoacetanilida,
- nitroanilinas,
- 20. aminofenoles,
- nitrotoluidinas,
- fenilendiaminas,
- toluilendiaminas,
- anisidina,
- 25. fenetidina,
- difenilamina,
- naftilamina,
- aminonaftenos,
- diaminonaftalinas,

- 7412472



y en particular anilinas que contengan grupos ácidos, como

- ácido sulfanílico,
- ácido metanílico,
- ácido ortanílico,
- 5. ácido anilindisulfónico,
- ácido aminobencilsulfónico,
- ácido anilin-omega-metilsulfónico,
- ácido aminodibenzoico,
- ácidos naftilamino-mono-, di- y tri-sulfónicos,
- 10. ácidos aminobenzoicos, como
- el ácido 1- ó 2-oxi-5-aminobenzoico,
- ácidos aminonaften-mono-, -di- y -tri-sulfónicos,
- ácido aminobenzoico-sulfónico, etc.
- En calidad de diaminas cabe citar sobre todo la
- 15. p-fenilendiaminas provistas de grupos sulfónicos, como el
- 1,4-diamino-2-sulfobenceno, el ácido 1-metil-2,5-diaminoben-
- cen-4-sulfónico ó el 1,4-diamino-2,5-disulfobenceno. Se pre-
- fieren los colorantes en los que junto al componente diamí-
- nico se halla en posición orto respecto al grupo azoico un
- 20. grupo sulfónico. Cuando como primera etapa de la reacción se
- efectúa la diazocación y la copulación del componente diamí-
- nico, se recomienda, sobre todo en el caso de las diaminas
- substituídas asimétricamente, proceder antes de la diazoa-
- ción a acilar un grupo amínico (por ejemplo, con cloruro de
- 25. acetilo). Después de la copulación se desdobra el radical
- acílico mediante saponificación, de modo que exista otra vez
- un grupo amínico libre, el cual puede ser condensado, por
- ejemplo según la variante b) de preparación, con una dihalo
- gentriacina. En lugar de la diamina acilada, puede también



diazocarse y copularse una nitroanilina y a continuación reducirse el grupo nitro. En ciertas circunstancias se produce así una descuprificación, por lo que hay que volver a metalizar.

5. La condensación del dihaluro o trihaluro de triacina con una diamina de la fórmula (2a) ó (2b), de una parte, y con un compuesto de la fórmula HZ ó HZ', de otra parte, se realiza de manera ya de sí conocida. Se actúa con ventaja en presencia de agentes aceptores de ácido (como el carbonato o el bicarbonato sódico), en un pH de 2 a 7,5 y en condiciones tales que siempre se cambie únicamente un átomo de halógeno, para que en la molécula del colorante definitivo exista todavía un átomo de halógeno que pueda reaccionar con el sustrato que se haya de teñir.
- 10.
15. La diazoación y la copulación se efectúan de manera conocida; la diazoación, por ejemplo, con nitrito sódico y ácido clorhídrico; y la copulación, en medio alcalino-acuoso.
20. El aislamiento de los colorantes conformes a este invento se efectúa preferentemente a las temperaturas más bajas que sea posible, mediante salificación y filtración. Los colorantes nitrados pueden en ocasiones secarse después de añadir agentes de encabezamiento y/o agentes amortiguadores (por ejemplo, después de añadir una mezcla en partes iguales de fosfato monosódico y fosfato disódico); de preferencia el secado se realiza a temperaturas no demasiado altas y con presión reducida. Mediante el secado por pulverización de toda la mezcla preparada es posible en ciertos casos conseguir los preparados secos conformes a este inven-
- 25.



to directamente, es decir, sin aislamiento intermedio de los colorantes.

5. Estos colorantes sirven para teñir y estampar los más diversos materiales, como seda, cuero, lana, fibras de superpoliamida y superpoliuretanos, pero en particular materiales de contenido celulósico y estructura fibrosa, como lino, celulosa, celulosa regenerada y, sobre todo, algodón. Son aptos en especial para teñir por el procedimiento de extracción con relación larga de líquido, en baño acuoso-alcalino, en ocasiones fuertemente salificado, o por el procedimiento de tinción en fular, según el cual se impregna el género con soluciones acuosas y eventualmente también salificadas del colorante y se fijan los colorantes después de un tratamiento con álcali o en presencia de álcali, eventualmente con acción de calor.
- 10.
- 15.

Se prestan también para imprimir, especialmente sobre algodón, lo mismo que para estampar fibras nitrogenadas (por ejemplo, lana, seda o tejidos mixtos que contengan lana).

20. Se recomienda someter las tinturas y los estampados a un enjuague a fondo con agua fría y agua caliente, si es preciso con adición de un agente de acción dispersante y que favorezca la difusión de las porciones no fijadas.

25. Estos colorantes se distinguen sobre todo por un buen poder de prensión y alto grado de fijación. Tienen muy buena solubilidad e igualizan excelentemente. Las tinturas y los estampados que se obtienen son de gran intensidad de colorido, sólidos a la luz y de extraordinarias propiedades de resistencia a la humedad (por ejemplo, resistencia al la

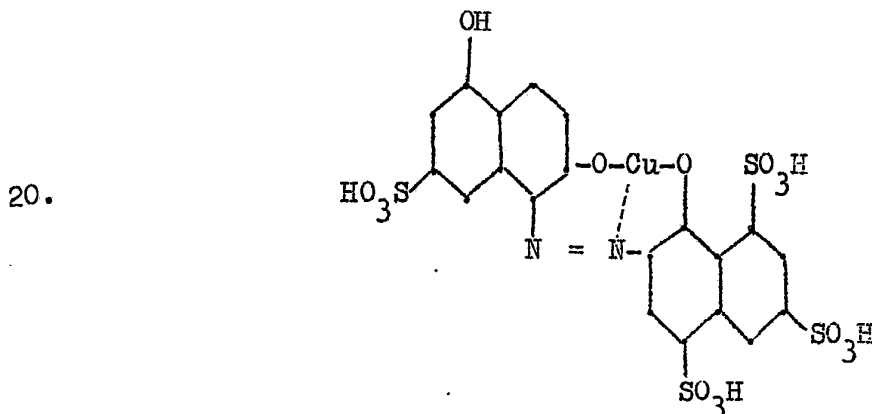


vado). Cabe destacar en especial la facilidad de arrastre por el lavado de las porciones de colorantes no fijadas.

En los ejemplos que siguen, las partes significan, mientras no se haga constar otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados. Entre partes en peso y volúmenes existe la misma relación que entre el gramo y el centímetro cúbico.

EJEMPLO 1

10. Se diazoan de la manera ordinaria 47,2 partes del producto de condensación secundario que se obtiene condensando 1 mol de cloruro de tricloroetano, 1 mol de ácido metanílico y 1 mol de ácido p-fenilendiamin-sulfónico. El compuesto diazoico se introduce en el curso de 30 minutos en una solución débilmente alcalina de 71 partes del colorante monoazoico de la fórmula
- 15.



25. Se mantiene el pH entre 8 y 9 por adición de carbonato sódico y, terminada la copulación, se precipita el colorante a 40° con cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tiñe las fibras de celulosa, por el procedimiento de extracción, con matices azulmarinos muy sólidos.

412472



5. El componente de copulación empleado se obtiene copulando ácido 2-naftilamino-4,6,8-trisulfónico, diazoado, con el éster o-bencensulfonílico del ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, diazoando el grupo amínico, con lo cual se produce simultáneamente hidroxilación mientras se desdobla N_2 , cuprificando oxidativamente y, por último, hidrolizando el grupo bencensulfonílico.

10. Se obtienen colorantes de propiedades semejantes si se emplea como componente diazoico uno de los compuestos que resultan de la condensación de cloruro de triclanógeno con amoníaco o con una de las aminas siguientes: ácido sulfanílico, ácido ortanílico, ácido anilin-2,5-disulfónico, ácido antranílico, ácido sulfon-antranílico, ácido 1-naftilamino-6-sulfónico, morfolina, etanolamina, dietanolamina, o
15. etilamina, de una parte, y con ácido o-fenilendiamino-sulfónico, de otra parte.

20. Si se reemplaza el ácido p-fenilendiamino-sulfónico por una cantidad equivalente de ácido 1,4-diaminobencen-2,5-disulfónico o de ácido 1-metil-2,5-diaminobencen-4-sulfónico, se obtiene asimismo un colorante azul de propiedades semejantes.

EJEMPLO 2

25. Se diazoan de la manera ordinaria 2,3 partes de 1-amino-2-sulfo-4-acetilaminobenceno y se introduce la suspensión acuosa y fría del compuesto diazoico, a 10° , en una solución débilmente alcalina de 7,1 partes del componente de copulación de la fórmula indicada en el Ejemplo 1 en 100 partes de agua. Se mantiene el pH de la mezcla reaccional a 9 por adición de carbonato sódico, se agita la mezcla por unas

412472

9 MAR. 1973



5. 5 horas a 5° y, terminada la copulación, se trata la mezcla reaccional con tanta lejía de sosa cáustica, al 40% aproximadamente, que su concentración en la solución reaccional sea de un 4%. Se calienta luego a 80-85° y se mantiene a esta temperatura por 1½ horas. A continuación se deja enfriar la solución, se la neutraliza con ácido clorhídrico, se la trata con sal común y se filtra por succión para separar el compuesto aminodisazoico precipitado.

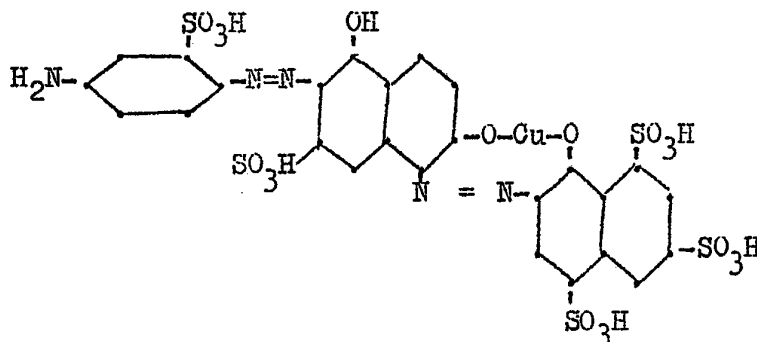
10. Se disuelve el filtrado en 150 partes de agua, se enfría la solución hasta 0-5° y, con agitación enérgica, se la trata con 2 partes de cloruro de triclorógeno. Luego se agita la mezcla por 1 a 2 horas, manteniendo siempre el pH entre 5 y 7 con ayuda de carbonato sódico, se filtra a continuación y se trata con una solución de 2,0 partes de metanilato sódico en 20 partes de agua. Luego se calienta la solución a 45° y se la ajusta con carbonato sódico a un pH de 6 a 6,7.

20. Terminada la condensación, se precipita el colorante por salificación con sal común, se la separa filtrando por succión y se le seca a menos de 80°. Este colorante es idéntico al producto obtenido según el Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

Se disuelve en 150 partes de agua el compuesto aminodisazoico de la fórmula

25.



-4312472



- 9 MAR 1973

- preparado según el Ejemplo 2, y se trata la solución con 3,2 partes de 2-(3'-sulfofenilamino)-4,6-dicloro-triacina. Se calienta la mezcla a 45° y se la mantiene a esta temperatura por 2 horas, mientras se sostiene el pH entre 6,5 y 7,2 por adición de carbonato sódico. Luego se precipita el producto por salificación y se le trata seguidamente tal como se ha descrito en los Ejemplos 1 ó 2. El colorante que resulta es idéntico al producto obtenido según el Ejemplo 1.

5. Si se emplea como componente reactivo la cantidad correspondiente de 2,4-diclorotriacinilurea o el producto de condensación de 1 mol de bromuro de triclanógeno y 1 mol de ácido metanílico, se obtienen colorantes de propiedades semejantes.

10. Además, si se emplea como componente de reacción la cantidad correspondiente de 2-metoxi-4,6-diclorotriacina, 2-isopropoxi-4,6-diclorotriacina, 2-fenoxi-2,4-diclorotriacina ó 2 etoxietoxi-4,6-diclorotriacina, se obtienen igualmente colorantes de propiedades semejantes.

Prescripción tintórea I

15. Se disuelven en 100 partes de agua 2 partes de colorante con adición de 0,5 partes de sodio m-nitrobencensulfónico. Con la solución obtenida se impregna un tejido de algodón de modo que se incremente en el 75% de su peso y luego se le seca.
20. A continuación se impregna el tejido con una solución, caliente a 20°, que contiene por litro 5 gramos de hidróxido sódico y 300 gramos de cloruro sódico, se le exprime hasta el 75% de incremento de peso, se vaporiza la tintura durante 60 segundos a temperatura de 100 a 101°, se la en-



juaga, se la enjabona durante un cuarto de hora en una solución hirviente al 0,3% de un detergente desionizado, se vuelve a enjuagar y se seca.

Prescripción tintórea II

5. Se disuelven en 100 partes de agua 2 partes de colorante.

Se añade la solución a 3900 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.

10. Se aumenta la temperatura en 45 minutos hasta 90°, pero añadiendo al cabo de 30 minutos 40 partes de fosfato trisódico y otra vez 80 partes de cloruro sódico. Se mantiene la temperatura a 90° por 30 minutos, se enjuaga y se enjabona luego la tintura durante 15 minutos en una solución hirviente al 0,3% de un detergente desionizado, se vuelve a enjuagar y se seca.

Prescripción para estampar:

20. Mientras se agita rápidamente, se esparcen 2 partes de colorante en 100 partes de un espesamiento generatriz que contiene 45 partes de espesante de alginato sódico al 5%, 35 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 estampa un tejido de algodón en una estampadora de rodillos y la tela estampada que se obtiene se vaporiza a 100° en vapor saturado durante 6 a 8 minutos. Luego se enjuaga a fondo en agua fría y agua caliente el tejido estampado, con lo que se eliminan muy fácilmente de las fibras las porciones no fijadas químicamente, y a continuación se seca.

412-442472



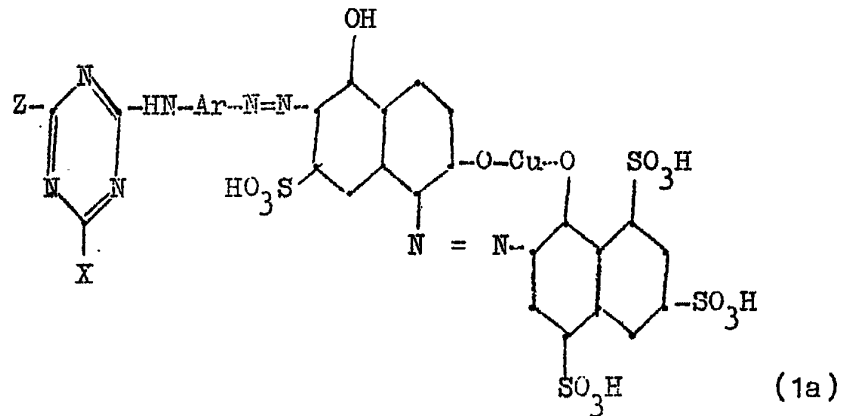
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas número 3547/72 del 10 de marzo de 1972 y número 688/73 del 18 de enero de 1973.

5.

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes fibrorreactivos de la fórmula general

10.



15.

en la que

Ar es un radical fenilémico que contiene uno o dos grupos sulfónicos;

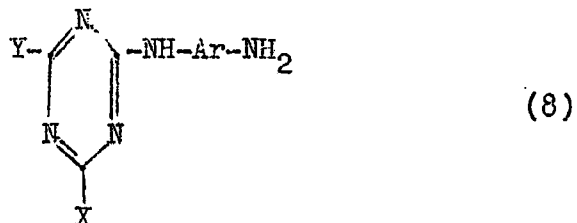
X es un átomo de halógeno; y

20.

Z es un grupo amínico (eventualmente, sustituido), un grupo alcoxílico o un grupo ariloxílico,

caracterizado por diazocarse un compuesto de la fórmula

25.



en la que

X y Ar tienen el mismo significado que se les ha atribuí-



do antes,

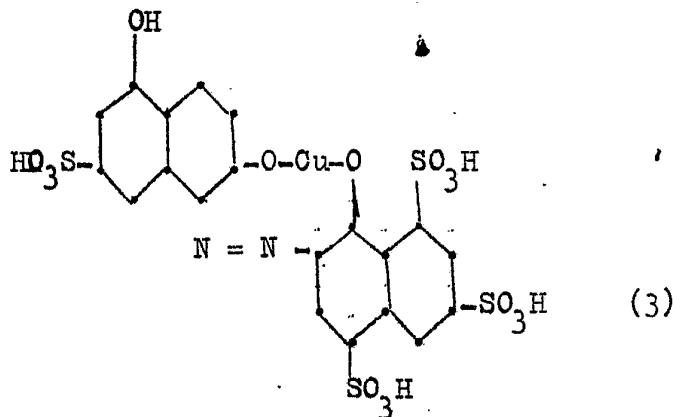
mientras que

Y es un átomo de halógeno, un grupo amínico (eventualmente, substituido), un grupo alcoxílico o un grupo ariloxílico,

5.

y copularsele con un componente de copulación de la fórmula

10.



15.

y en el caso de que Y sea un átomo de halógeno, cambiarse éste a continuación por un grupo Z mediante condensación con un compuesto amínico o hidroxílico de la fórmula



en la que

Z tiene el mismo significado que se le ha asignado antes.

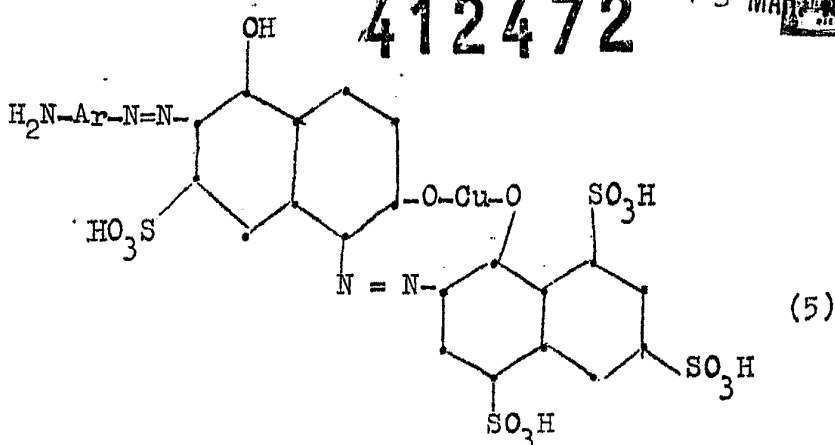
20

25.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en una variante de su realización por condensarse una 2,4,6-trihalogen-1,3,5-triacina, por el orden de sucesión que se quiera, de una parte con un compuesto amínico o hidroxílico de la fórmula HZ y de otra parte con un compuesto amino-disazoico de la fórmula



5.



10.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en otra variante de su realización porque, en el orden de sucesión que se quiera, se condensa de una parte una diamina de la fórmula



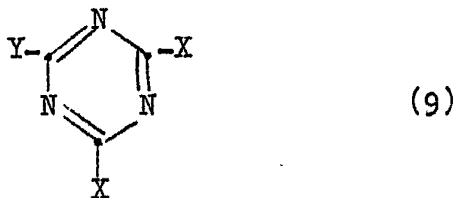
en la que

15.

Ar tiene el mismo significado que se le ha asignado antes,

con una triacina de la fórmula

20.



en la que

25.

X tiene el mismo significado que se le ha asignado antes e

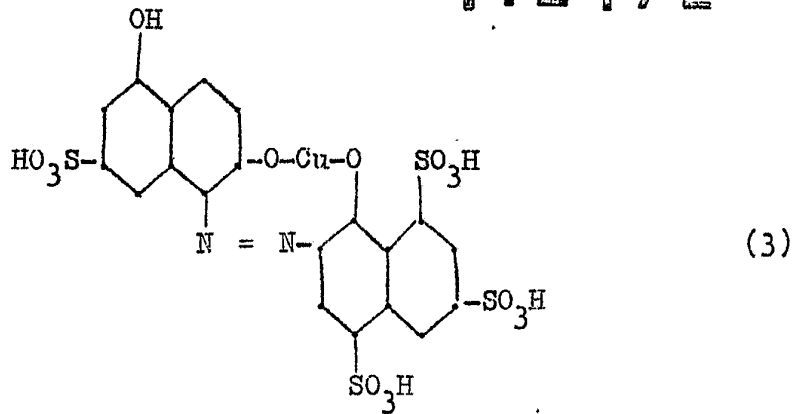
Y significa lo mismo que el símbolo Z en la fórmula (1a) o un átomo de halógeno,

y de otra parte se la diazoa y se la copula con un compuesto de la fórmula



412472

5.



10.

pero cuando Y es un átomo de halógeno, se cambia éste por un grupo Z, a continuación o después de la reacción del compuesto (9) con la diamina (2a), mediante condensación con un compuesto de la fórmula



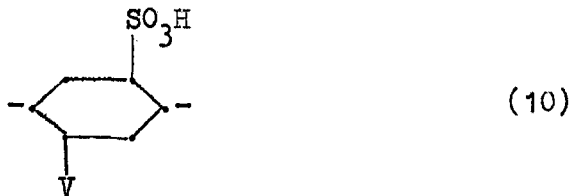
15.

y cuando la diazoación y la copulación del compuesto de la fórmula (2a) se efectúan primeramente, eventualmente se acila uno de sus grupos amínicos antes de la diazoación y se le vuelve a liberar, mediante saponificación, después de la copulación.

20.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por partirse de compuestos en los que X es un átomo de cloro, Z es un grupo NH₂, un grupo alquilamínico (eventualmente, sustituido) o un grupo sulfofenilamínico y Ar significa un radical de la fórmula

25.



donde

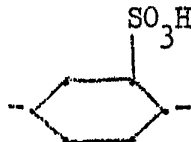
V es un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o un grupo de ácido sulfónico.

412472
412472¹³ M



5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse de compuestos en los que Z es un grupo sulfofenilamínico y Ar significa un radical de la fórmula

5.



(11)

6.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes fibrorreactivos.

10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 Marzo de 1973

p. a. JAIME SERA

D. P.

Firmado: JCSE L. MORA

MLA