

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10 ES	11 21	NÚMERO <b>455838</b>	10 A 1
22		FECHA DE PRESENTACION 11 FEB. 1977	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO <b>5400/76</b>	32 FECHA <b>11 febrero 1.976</b>	33 PAIS <b>Inglaterra</b>
--	-------------------------------------	------------------------------

34 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL <b>C09B 006P</b>	36 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

37 TITULO DE LA INVENCION

**PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES AZOICOS**

38 SOLICITANTE (S)

**Imperial Chemical Industries Limited.**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.**

39 INVENTOR (ES)

**Peter William Austin.**

40 TITULAR (ES)

41 REPRESENTANTE

**GOMEZ-ACEBO.**

**POOR  
QUALITY**

-2-

**Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevos colorantes azoicos principalmente de valor como colorantes reactivos para los materiales textiles celulósicos.**

5 Es bien conocido que los colorantes solubles en agua que permiten tonalidades que van del verde al azul en materiales textiles pueden obtenerse por copulación de dos moles de compuestos de diazonio de la serie de benceno o naftaleno con ácidos 1,8-aminonaftol sulfónicos. Se han publicado una cantidad de patentes en las que se revelan los colorantes de esta clase, colorantes que contienen radicales halógeno-s-triazina o halógeno-pirimidina como resultado de los cuales los colorantes son capaces de reaccionar con materiales textiles de celulosa en presencia de álcali. Son ilustrativos de las patentes que describen colorantes de esta clase las U.K. 876923, 904581, 916094, 961078, 10 1093354, 1205016, 1213988 y 1220823.

15 Sin embargo los colorantes conocidos de esta clase que tienen las cualidades de firmeza a la luz, y los tratamientos de lavado y enjuague adecuados para las necesidades modernas no se estructuran de modo de proporcionar tonalidades profundas, mientras que los colorantes conocidos de la clase anterior que sí se estructuran para proporcionar tonalidades profundas no alcanzan las cualidades de firmeza requeridas en el presente para estas tres propiedades.

20 Se ha hallado ahora que los colorantes de la clase definida más abajo combinan las cualidades que se necesitan hoy en día de firmeza a la luz, al lavado y al enjuague con la capacidad de estructurarse en tonalidades profundas. La cualidad de firmeza a la luz que se logra en particular es sorprendente ya que los colorantes monoazoicos obtenidos por copulación de ácidos naftilamina sulfónicos diazoados con ácidos 1,8-aminonaftol sulfónicos 30

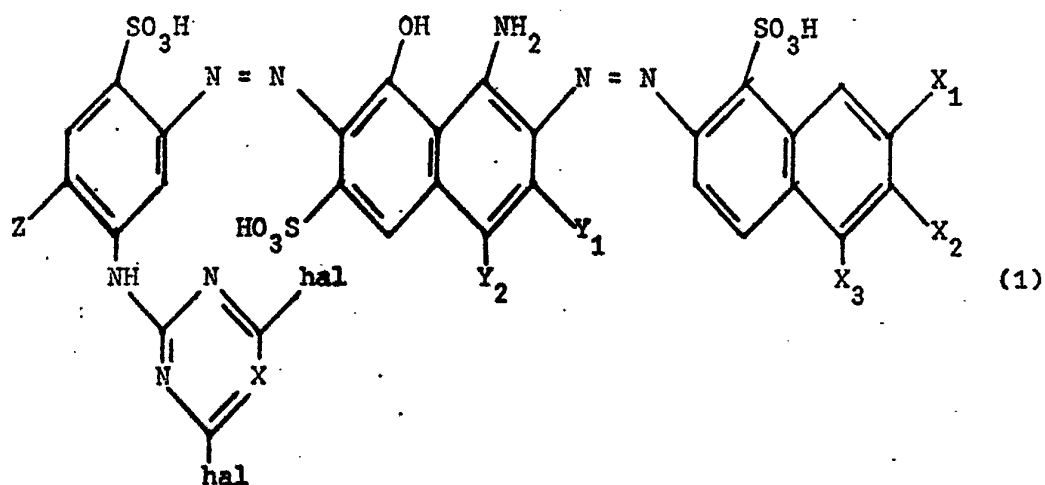
tienen usualmente una firmeza a la luz inferior que los colorantes correspondientes obtenidos a partir de anilina diazoada o sus ácidos sulfónicos.

De acuerdo con la presente invención se proveen colorantes azoicos de la fórmula:

5

10

15



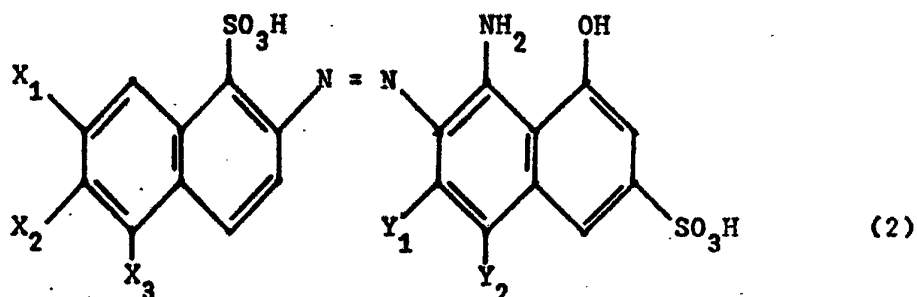
donde uno de  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  es  $SO_3H$  y los otros son H, uno de  $Y_1$  e  $Y_2$  es  $SO_3H$  y el otro es H, Z es H ó  $SO_3H$ , X es N, C-Cl ó C-CN, y "hal" es F, Cl o Br.

20

Una clase preferida de los nuevos colorantes son aquellos en los que  $X_3$  es  $SO_3H$ ,  $Y_1$  es  $SO_3H$  y  $X_1$ ,  $X_2$  e  $Y_2$  son cada uno H.

Los nuevos colorantes pueden obtenerse, en general, copulando un compuesto azoico de la fórmula:

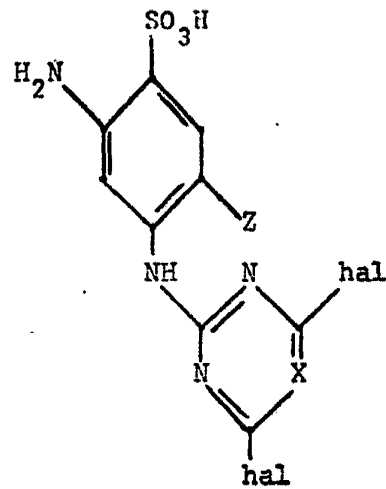
25



con la sal de diazonio de una amina de la fórmula:

30

5



(3)

10

teniendo los símbolos  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ , X, "hal" y Z los significados antes indicados.

15

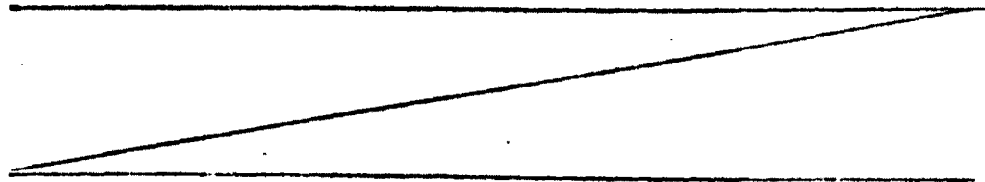
La etapa de copulación debe evitar el uso de un álcali fuerte para reducir la posibilidad de hidrólisis del átomo de halógeno o átomo en el grupo de s-triazina o pirimidina. En general, puede utilizarse un pH de 6-8, aunque ocasionalmente puede ser preferible usar un pH superior de hasta 9, para la etapa de copulación.

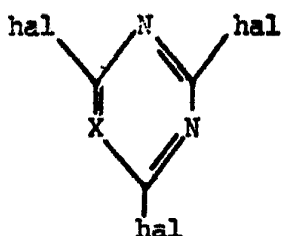
20

Los compuestos azoicos de la fórmula (2) pueden obtenerse en sí mismos copulando ácido 1-amino-8-naftol-3,6- ó 4,6-disulfónico bajo condiciones ácidas con la sal de diazonio de una de las aminas de ácidos 2-naftilamina-1,5-, 1,6- y 1,7-disulfónico, de preferencia un pH de 2 a 4,5, mientras que las aminas de fórmula (3) pueden obtenerse en general condensando ácido 1,3-fenileno diamina-4-sulfónico o 4,6-disulfónico con un compuesto heterocíclico de la fórmula:

25

30





5

teniendo el símbolo "hal" el significado antes indicado. La copu-  
 lación se lleva a cabo de preferencia en presencia de un tiosul-  
 fato de metal alcalino, especialmente tiosulfato de sodio. La can-  
 tidad agregada puede ser por ejemplo de 0,2 a 1 mol de tiosulfa-  
 to por mol de compuesto azoico. Cantidades superiores no tienen  
 efectos ventajosos y pueden causar una deposición de azufre ele-  
 mental en el producto.

10

Como ejemplos de compuestos heterocíclicos de fórmula (4).

pueden mencionarse:

15

bromuro cianúrico,

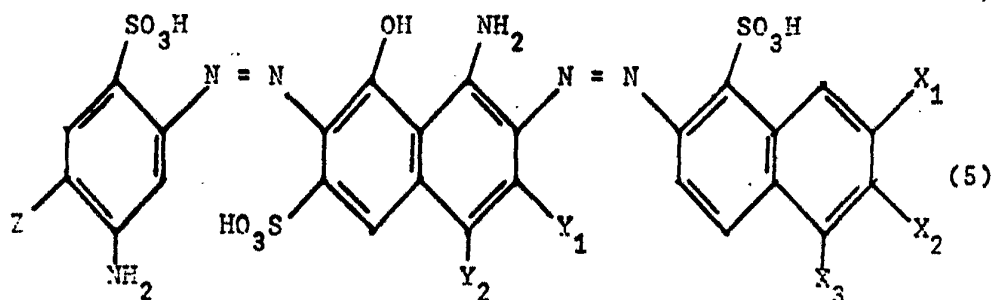
5-ciano-2,4,6-tricloro- o tribromo-pirimidina,

2,4,5,6-tetracloro o tetrabromo-pirimidina, y

5-cloro-2,4,6-trifluoropirimidina.

20

La invención proporciona también un procedimiento alter-  
 nativo para la preparación de los nuevos colorantes que compren-  
 de hacer reaccionar un compuesto disazoico de la fórmula:



25

con un compuesto heterocíclico de la fórmula (4) anterior, tenien-  
 do los símbolos X, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Z y "hal" los significados  
 antes indicados.

30

Los compuestos de la fórmula (5) pueden obtenerse por copulación de un compuesto azoico de fórmula (2) con ácido 4-nitroanilina-2-sulfónico diazoado ó ácido 4-nitroanilina-2,5-disulfónico, y tratamiento con un agente reductor que convierte el grupo nitro a amino, por ejemplo un sulfuro de metal alcalino acuoso.

El procedimiento anterior puede llevarse convenientemente a cabo agitando los reactivos en un medio acuoso, de preferencia a una temperatura comprendida entre 0 y 30°C, y agregando de preferencia un agente ligador de ácido, por ejemplo hidróxido de sodio o carbonato de sodio, para neutralizar el haluro de hidrógeno formado a medida que prosigue la reacción, por ejemplo manteniendo la mezcla de reacción a un pH de 6 a 8.

Los nuevos colorantes pueden aislarse de las mezclas de reacción en las que se forman mediante métodos convencionales, por ejemplo por salmuera y filtración seguido por secado o por ejemplo por secado por rocío del licor total. Pueden estabilizarse agregando mezclas de fosfatos mixtos de metal alcalino e hidrógeno.

Los nuevos colorantes reactivos son valiosos para colorear materiales textiles de celulosa, por ejemplo, materiales textiles, que comprenden algodón natural o regenerado. Para colorear tales materiales, los nuevos colorantes se aplican de preferencia, ya sea por impresión pero de preferencia por un procedimiento de teñido, al material textil de celulosa en conjunción con un tratamiento con un agente ligador de ácido, por ejemplo soda cáustica, carbonato de sodio, fosfato, silicato o bicarbonato, que puede aplicarse al material textil de celulosa antes, durante o después de la aplicación del colorante. Cuando se aplica de este modo, el nuevo colorante reacciona con la celulosa y proporciona tonalidades azul-verdosas que poseen una excelente firmeza al lava-

do, a la luz y a los tratamientos con cloro. Se distinguen de los colorantes previamente conocidos de constitución similar por su superioridad en estas propiedades y/o por la proporción de colorante en el licor de teñido que reacciona cuando se aplica por métodos exhaustivos.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos en los que las partes se dan en peso:

Ejemplo 1

15,15 partes de ácido 2-aminonaftaleno-1,5-disulfónico se agitan a 0-5° con 300 partes de agua y 12,7 partes de ácido clorhídrico concentrado de peso específico 1,18 y se agrega 25 partes de solución de nitrito de sodio 2N durante 10 minutos, manteniendo la temperatura a 0-5°. Después de agitar durante 10 minutos más a 0-5°, se agrega 1 parte de solución de ácido sulfámico acuoso al 10%. Se disuelven 15,95 partes de ácido 8-amino-1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico en 200 partes de agua a 0-5° y pH 7. La solución se agrega durante 1/2 hora a la suspensión agitada de las sales de diazonio, manteniendo la temperatura a 0-5° y el pH a 3-4. Se agita la mezcla a 0-5°, pH de 3,5-4 durante 3 horas más y se aísla el producto por adición de 110 partes de cloruro de sodio, y se recoge por filtración y se seca.

Se disuelven 2,92 partes de ácido 2,4-diaminobencensulfónico en 50 partes de agua a 0-5°, a pH 6,7. Se agrega esta solución en una porción a la mezcla agitada de 3,15 partes de cloruro cianúrico, 50 partes de hielo, 50 partes de agua y 0,5 partes de un agente dispersante. Se agita la mezcla a 0-5° durante 1 hora y luego se agrega solución de carbonato de sodio 2N hasta que el pH es 6-7. Después de 1/2 hora más de agitación a 0-5°, a pH 6-7, se agregan 7 partes de solución de nitrito de sodio 2N seguido por 4,24 partes de ácido clorhídrico concentrado (s.g. = 1,18).

La suspensión espesa se agita a 0-5° durante 1/2 hora y luego se agrega una parte de solución acuosa al 10% de ácido sulfámico. La suspensión de la sal de diazonio así obtenida se agrega en porciones a una solución agita a 0-5°C y a pH 7-8, de 6,33 partes  
5 de ácido 8-amino-7(1,5-disulfonaftil-2-azo)-1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico (preparado tal como se describe en el primer párrafo) y 5 partes de bicarbonato de sodio en 160 partes de agua. Se agrega suficiente suspensión de sal de diazonio para efectuar la reacción completa del compuesto monoazoico. El producto se ais-  
10 la por adición de 70 partes de cloruro de sodio, y se recoge por filtración. El producto se empasta con una mezcla de una parte de ortofosfato de potasio y dihidrógeno y 0,5 partes de ortofosfato de hidrógeno y disodio y se seca. Cuando se aplica fibras celulósicas en presencia de un agente ligador de ácido se halló  
15 que tiñe fibras en fuertes tonalidades azul-verdoso mate con buena firmeza al lavado, a la luz y al cloro.

#### Ejemplo 2

Si el ácido 8-amino-1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico usado en el ejemplo 1 se reemplaza por una cantidad igual de ácido  
20 8-amino-1-hidroxinaftaleno-4,6-disulfónico se obtiene un colorante que colorea fibras celulósicas, en conjunción con un agente ligador de ácido, en fuertes tonalidades azul-rojizo mate que tienen buena firmeza al lavado, a la luz y al cloro.

#### Ejemplo 3

Si el ácido 2-naftilamina-1,5-disulfónico del ejemplo 1 se reemplaza por una cantidad igual de ácido 2-naftilamina-1,6-disulfónico el colorante obtenido, cuando se aplica fibras celulósicas en conjunción con un agente ligador de ácido, colorea las  
25 fibras en tonalidades azul mate levemente más rojas que el ejemplo 1 pero por otro lado con propiedades similares.  
30

Los ejemplos de la siguiente tabla se hacen diazoando la amina indicada en la columna 2 y copulando a aproximadamente pH 4 indicándose el componente de copulación en la columna 3. La amina indicada en la columna 4 se hace reaccionar con un mol del compuesto indicado en la columna 5, el producto se diazoa y se copula con el producto de reacción de las columnas 2 y 3. La tonalidad de los colorantes así obtenida es de azul mate que llega hasta azul-negro. Se utilizan las siguientes abreviaturas:

H-ácido por ácido 8-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico

K-ácido por ácido 8-amino-1-hidroxi-naftalen-3,5-disulfónico

m.p.d.s. por ácido 2,4-diaminobencen sulfónico

m.p.d.d.s. por ácido 4,6-diaminobencen-1,3-disulfónico

I Ejemplo	II	III	IV	V
4	ácido 2-aminonaftaleno-1,7-disulfónico	H-ácido	m.p.d.s.	cloruro cianúrico
5	ácido 2-aminonaftaleno-1,5-disulfónico	"	"	bromuro cianúrico
6	"	"	"	tetracloropirimidina
7	"	"	"	5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina
8	"	"	"	5-cloro-2,4,6-trifluoropirimidina
9	ácido 2-aminonaftaleno-1,6-disulfónico	"	"	"
10	ácido 2-aminonaftaleno-1,7-disulfónico	"	"	"
11	"	"	"	5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina

I Ejemplo	II	III	IV	V
12	"	K-ácido	"	"
13	ácido 2-aminonaftaleno-1,5-disulfónico	"	"	"
14	"	"	"	5-cloro-2,4,6-trifluoropirimidina
15	"	"	m.p.d.d.s.	cloruro cianúrico

Ejemplo 16

Se disuelven 4,36 partes de ácido 5-amino-2-nitrobencensulfónico en 200 partes de agua a 55° y a un pH de 7,2. Se agregan 10 partes de solución de nitrito de sodio 2N y se agrega a la mezcla durante 45 minutos a una mezcla agitada de 100 partes de hielo y 10 partes de ácido clorhídrico (s.g. = 1,18). Se agita la mezcla a 0-5° durante 30 minutos más, luego se destruye el leve exceso de ácido nitroso por adición de solución de ácido sulfámico acuoso al 10%. La sal de diazonio así obtenida se agrega a una solución agitada de 12,66 partes de ácido 8-amino-7-(1,5-disulfonaftil-2-azo)-1-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico (preparado tal como se describe en el ejemplo 1) y se agita la mezcla a 0-5° y a un pH 7 durante 1 hora. La solución se hace fuertemente ácida por adición de ácido clorhídrico y se recoge el producto por filtración. El producto así obtenido se agita en 200 partes de agua a 45-50° y pH 7,2. 1,1 partes de escamas de sulfuro de sodio se disuelven en 70 partes de agua y se agregan gota a gota durante 30 minutos a esta solución agitada a 45-50°. Después de 30 minutos más, la solución se hace fuertemente ácida por adición de ácido clorhídrico (s.g. = 1,18) y el producto se recoge por filtración. Se redisuelve en 200 partes de agua por adición de solución de hidróxido de sodio 2N, se tamiza desde azufre, se re-acidifica y

se recoge por filtración.

Se agrega una solución de 2,2 partes de cloruro cianúrico en 10 partes de acetona caliente a una mezcla agitada de hielo (50 g), agua (50 ml) y agente dispersante (0,5 ml). A la suspensión agitada así obtenida se agrega una solución de ácido 8-amino-2-(5-amino-2-sulfofenilazo)-7-(1,5-disulfonaftil-2-azo)-1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico (preparado tal como se describe antes) en 100 partes de agua. Se agita la mezcla de reacción durante 1 hora a 0-5°, a pH 6-7, se tamiza, y al filtrado claro se le agrega una solución de 3 partes de ortofosfato de dihidrógeno y potasio y 1,5 partes de ortofosfato de hidrógeno y disodio en 10 partes de agua, y finalmente se aísla el producto por adición de 50 partes de cloruro de sodio. El producto se recoge por filtración, se empasta con una parte de ortofosfato de potasio y dihidrógeno y 0,5 partes de ortofosfato de disodio e hidrógeno, y se seca. Se halló que es idéntico al colorante descrito en el ejemplo 1.

#### Ejemplo 17

A una solución de 484 partes de ácido 1,8-aminonaftol-3,6-sulfónico y 125 partes de tiosulfato de sodio en 2790 partes de agua a 0-2°C, se agrega una solución de la sal de diazonio de 506 partes de ácido 2-aminonaftaleno-1,5-disulfónico en un total de 5.500 partes de ácido clorhídrico diluido, preparado de manera similar al del ejemplo 1. La copulación se efectúa a pH 4,0 y se completa en 2 horas.

A la solución resultante se agrega una solución de compuestos de diazonio obtenido por condensación de 310 partes de cloruro cianúrico con 315 partes de ácido 2,4-diaminobencensulfónico en 5.000 partes de agua a 0-5°C, y se trata con 118 partes de nitrito de sodio y 540 partes de ácido clorhídrico (s.g. = 1,15).

La copulación se lleva a cabo a 5-7°C y a un pH de 6,5 durante 1 1/2 horas. Una solución de 322 partes de dihidrógeno fosfato de sodio y 252 partes de hidrógeno fosfato de disodio en 1.900 partes de agua, se agrega a continuación, seguido por 7.500 partes de sal.

5

El producto se separa por filtración, se mezcla con 107 partes de dihidrógeno fosfato de sodio y 84 partes de hidrógeno fosfato de disodio y se seca.

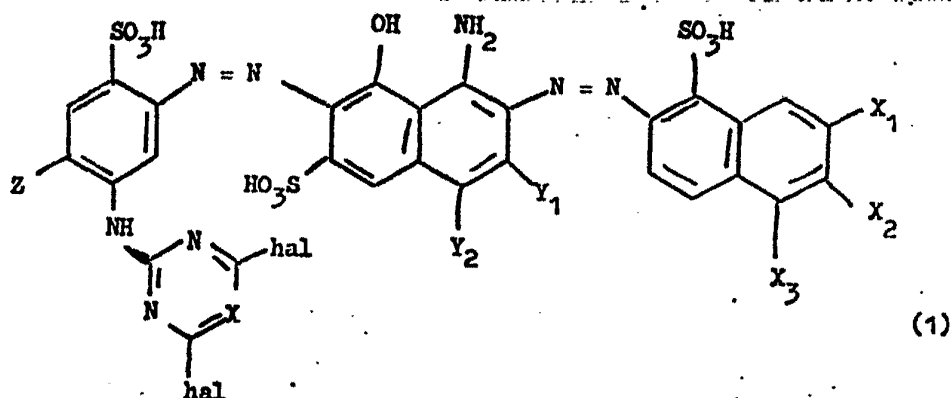
El producto es el colorante del ejemplo 1.

10

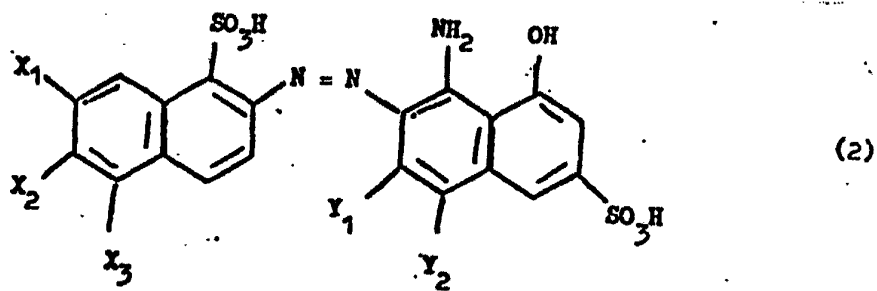
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

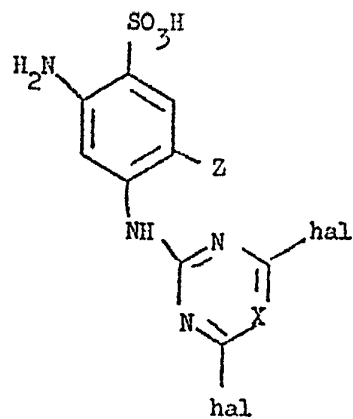
1.- Procedimiento para preparar colorantes azoicos, de fórmula general:



5 en la que uno de los radicales  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  es  $SO_3H$  y los otros son H; uno de los radicales  $Y_1$  e  $Y_2$  es  $SO_3H$  y el otro es H; Z es H ó  $SO_3H$ ; X es C-Cl ó C-OH; y "hal" es F, Cl ó Br; caracterizado porque comprende copular un compuesto azo de fórmula:



10 con la sal de diazonio de una amina de fórmula:



(3)

en cuyas fórmulas los símbolos X, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Z y "hal" se definen como anteriormente.

5 2.- Procedimiento para preparar colorantes azoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

;Madrid, 24 MAR 1977

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

10