

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 474681	10 A 1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 30 OCT. 1978	

(CASE 1-11410/=)

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 78420	31 Octubre 1.977	Luxemburgo

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES MONOFLUOR-S-TRIAZOLIL-AMINOMETIL-NAFTILAZOICOS"

71 SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)
Dr. Karl Seitz

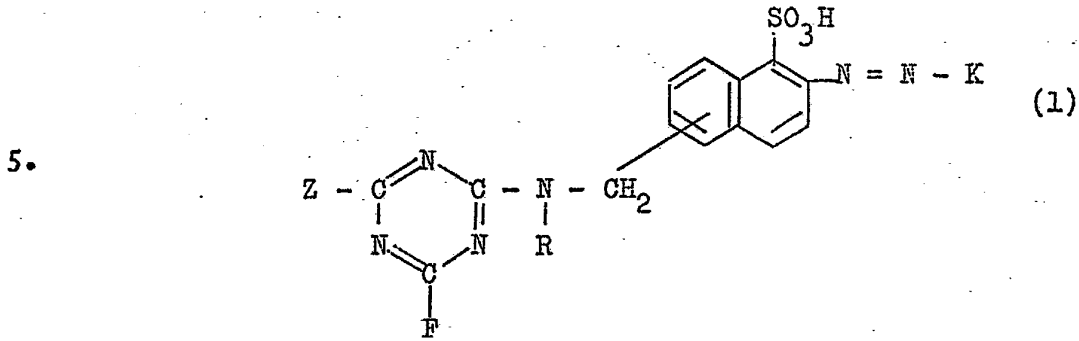
73 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG

74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISEKRN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

=====

Este invento se refiere a colorantes de la fórmula



en la que

10. K es el radical de un componente de copulación, que puede contener aún grupos azoicos,
- R es hidrógeno o metilo y
- Z es un átomo de flúor, un grupo amínico, eventualmente substituído, un grupo hidroxílico, eventualmente substituído, un grupo mercáptico, eventualmente substituído, o un radical de hidrocarbano, eventualmente substituído.
- 15.
20. En los colorantes de la fórmula (1), el radical K de un componente de copulación es el radical de un componente de copulación de la serie bencénica o naftalínica, de la serie heterocíclica o de un compuesto con grupos metilénicos reactivos.
25. De preferencia, el radical K contiene grupos hidrosolubilizantes, en particular grupos de ácido sulfónico.

- Se prefieren los colorantes de la fórmula (1) en los que K es el radical de un ácido acilamino-naftensulfónico, en particular el radical de un ácido 1-acilamino-8-hidroxi-naftalin-3,6- o -4,6-disulfónico (ácido ácilamino-H o -K).
- 5.

El sustituyente R es de preferencia un átomo de hidrógeno.

- El caso de que Z sea un grupo sustituido de amino, hidroxilo o mercapto, en calidad de sustituyentes que están ligados al anillo triacínico por medio del átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre entran en cuenta agrupaciones alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y heterocíclicas. Siempre que Z sea un grupo amínico sustituido, el átomo de aminonitrógeno con el sustituyente ligado a él puede también formar un radical cíclico, por ejemplo el radical morfolínico. En concepto de radicales de hidrocarbano, eventualmente sustituidos, entran en cuenta para Z radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, que pueden estar sustituidos, por ejemplo, por halógeno, nitro, ciano, carboxilo, hidroxilo, alcoxilo, alquilo, arilo y el grupo sulfo.
- 10.
- 15.
- 20.

- Para el sustituyente Z cabe citar como ejemplos de grupo amínico, eventualmente sustituido, grupo hidroxílico, eventualmente sustituido, grupo mercáptico, eventualmente sustituido, y radical de hidrocarbano, eventualmente sustituido:
- 25.

- como grupo grupo amínico, eventualmente sustituido: $-NH_2$, hidroxilamino, hidracino, fenilhi-

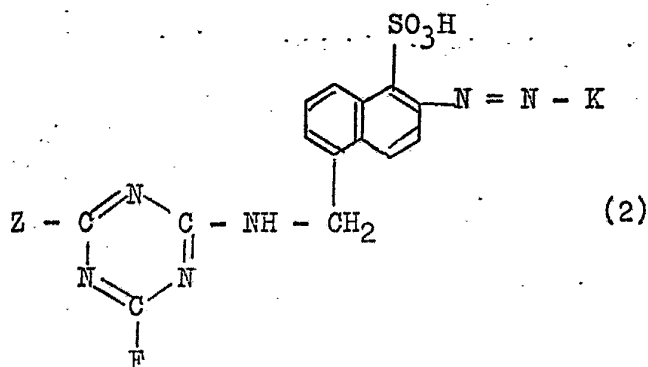
- dracino, sulfofenilhidracino, metilamino, etilamino, propilamino, isopropilamino, butilamino, β -metoxietilamino, γ -metoxipropilamino, N,N-dimetilamino, N,N-dietilamino, N-metil-N-fenilamino, N-etil-N-fenilamino, β -cloroetilamino, β -hidroxietilamino, γ -hidroxipropilamino, β -sulfoetilamino, bencilamino, ciclohexilamino, morfolino, piperidino, piperacino y sobre todo grupos amínicos aromáticos, como fenilamino, o-toluidino, N-metilanilino, N-etilanilino, 4-carboxi-3-hidroxi-fenilamino, 2,5-dimetilanilino, 2-cloroanilino, p-anisidino, p-fenetidino, 2-, 3- y 4-sulfoanilino, 2,4-disulfoanilino, 2,5-disulfoanilino, sulfometilanilino, N-sulfometilanilino, 2-, 3- y 4-carboxifenilamino, 2-carboxi-5-sulfofenilamino, 2-carboxi-4-sulfofenilamino, 2-metil-4-sulfofenilamino, 2-metil-5-sulfofenilamino, 1,5-disulfonaftil(2)-amino, 4,8-disulfonaftil(2)-amino, 4,6,8-trisulfonaftil(2)-amino, 6-sulfonaftil(2)-amino, 4-sulfonaftil(1)-amino, 3,6-disulfonaftil(2)-amino, 3,6,8-trisulfonaftil(1)-amino y 3,6,8-trisulfonaftil(1)-amino;
5. como grupo hidroxílico, eventualmente sustituido: hidroxilo, metoxilo, etoxilo, propiloxilo, isopropiloxilo, butiloxilo, β -metoxietoxilo. β -etoxietoxilo, γ -metoxipropoxilo, γ -etoxipropoxilo, γ -propoxipropoxilo, γ -isopropoxipropoxilo, fenoxilo y naftoxilo;
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- como grupo mercáptico, eventualmente sustituido: -SH, metiltio, etiltio, propiltio, feniltio y naftiltio;
 - como radical de hidrocarbano, eventualmente sustituido: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, n-hexilo, ciclohexilo, fenilo, α -naftilo, β -naftilo, clorometilo, β -cloroetilo, β -hidroxietilo, β -metoxietilo, β -etoxietilo, β -isopropoxietilo, bencilo, fenetilo, 2-clorofenilo, 2,5-diclorofenilo, 3-bromofenilo, 4-nitrofenilo, 4-metilfenilo, 3-etoxifenilo, 2-trifluorometilfenilo y 4-metilsulfonilfenilo.
- 5.
- 10.

- Todos los radicales Z que se han mencionado antes pueden estar ulteriormente sustituidos;
15. por ejemplo, por grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo y propilo, por grupos alcoxílicos con 1 a 4 átomos de carbono, como metoxilo, etoxilo, propiloxilo e isopropiloxilo, por
20. grupos acilamínicos con 1 a 6 átomos de carbono, como acetilamino, propionilamino y benzoxilamino, por grupos amínicos, como -NH₂, metilamino, etilamino y N,N-dimetilamino, por el grupo de ureido, el de hidroxilo, el de sulfo y el de carboxilo y por halógeno,
25. como flúor, cloro y bromo.

Se prefieren en particular los colorantes de la fórmula

**POOR
QUALITY**



5.

en la que

10.

15.

Z es -NH₂, metilamino, etilamino, sulfoetilamino, hidroxietilamino, di-hidroxietilamino, ciclohexilamino, bencilamino, morfolino, N-metilfenilamino, N-etilfenilamino, fenilamino (que puede estar substituído por metilo, metoxilo, etoxilo, clorö, hidroxilo, carboxilo, acetilamino, ureido y sulfo) o naftilamino (que puede estar substituído por sulfo) y

K es un radical de naftalina, piridona o pirazolona, eventualmente substituído.

20.

25.

El radical de un componente de copulación K, en las fórmulas (1) y (2), puede contener otros substituyentes más, como ejemplos de los cuales cabe señalar: grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo y propilo, grupos alcoxílicos con 1 a 4 átomos de carbono, como metoxilo, etoxilo, propiloxilo e isopropiloxilo, grupos acilamínicos con 1 a 6 átomos de carbono, como acetilamino, propionilamino y benzoilamino, grupos amínicos, como -NH₂,

metilamino y etilamino, el grupo ureido, el hidroxílico y el carboxílico, halógeno, como flúor, cloro y bromo, y en particular el grupo sulfo.

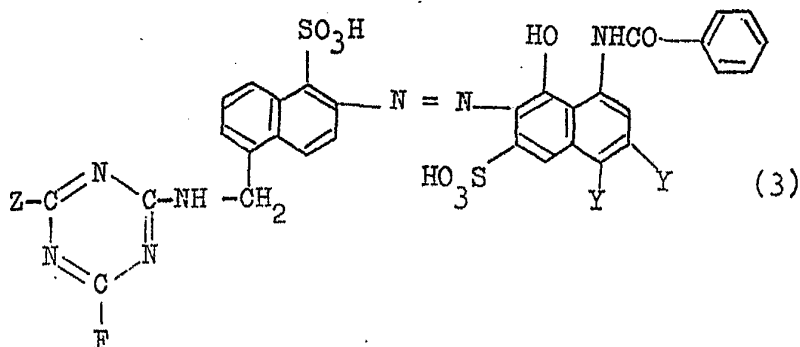
5. En una modalidad preferida de realización, K es, en las fórmulas (1) y (2), un radical de 1-benzoilamino-8-hidroxi-3,6- o -4,6-disulfo-naftilo-(7).

10. El radical K de un componente de copulación, en la fórmula (1), puede contener él mismo grupos azoicos. En este caso K es preferentemente el radical de un compuesto monoazoico, por ejemplo el radical del azobenceno o de la azonaftalina, que puede estar ulteriormente substituído del modo que se ha indicado antes.

15. Colorantes importantes de las fórmulas (1) y (2) en los que K conticne un grupo azoico se caracterizan en que K es un radical de 1-amino-2-{mono- o disulfonaftilazo}-8-hidroxi-3,6-disulfo-naftilo-(7) o un radical de 1-amino-2-{sulfofenilazo}-8-hidroxi-3,6-disulfonaftilo-(7).
- 20.

Un subgrupo particularmente importante de los colorantes de la fórmula (1) lo constituyen los colorantes de la fórmula

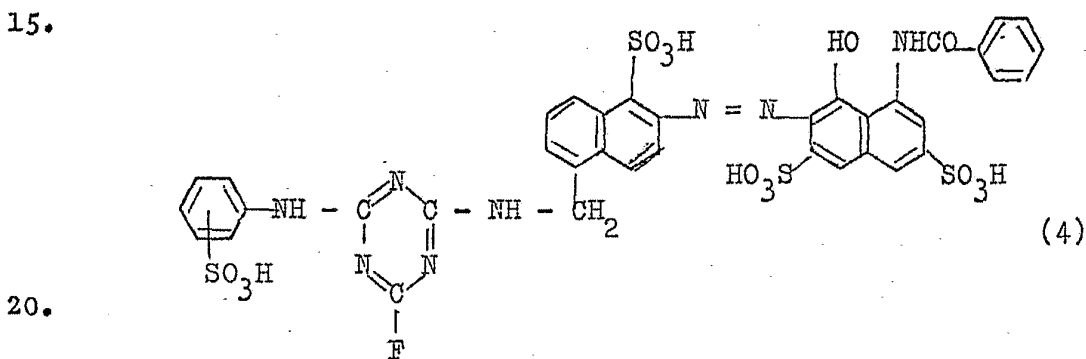
25.



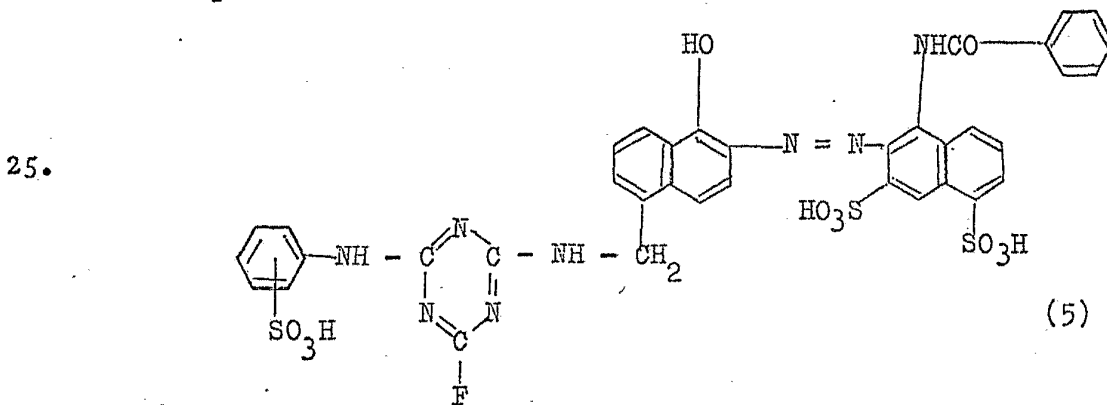
en la que

- Z es -NH₂, metilamino, sulfoetilamino, hidroxietilamino, di-hidroxietilamino, ciclohexilamino, bencilamino, morfolino, 5. N-metilfenilamino, N-etilfenilamino, fenilamino (que puede estar sustituido por metilo, metoxilo, etoxilo, cloro, hidroxilo, carboxilo, acetilamino, ureido y sulfo) o naftilamino (que puede estar 10. sustituido por sulfo) y una Y es hidrógeno, mientras la otra Y es sulfo.

Colorantes de la fórmula (3) valiosos son, por ejemplo, el colorante de la fórmula



y el colorante de la fórmula



donde, en ambas fórmulas (4) y (5), el grupo sulfo puede asumir, en el radical fenilamínico ligado al anillo s-triacínico, la posición ortho, meta o para respecto al puente -NH.

5. El radical K de un componente de copulación, en la fórmula (1), puede además contener como substituyente también un radical de fluoro-s-triacinilamino. Como tal entra en cuenta preferentemente un radical de fluoro-s-triacinilo igual al que en los colorantes de la fórmula (1) está ligado al radical del componente diazoico.
- 10.

Sin embargo, entonces los radicales Z y R de la misma índole pueden ser independientes uno de otro, y por tanto distintos, en ambos radicales de fluoro-s-triacinilo.

15.

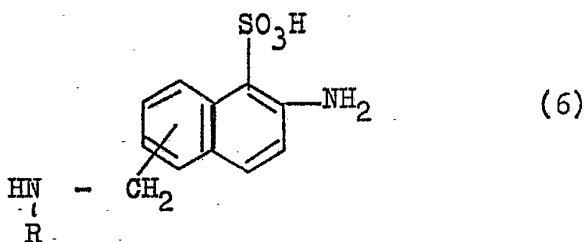
Los colorantes de la fórmula (1) son fibrorreactivos porque contienen en el radical s-triacínico un átomo de flúor desdoblable.

20.

Por compuestos fibrorreactivos deben entenderse los que son capaces de reaccionar con los grupos hidroxílicos de la celulosa o con los grupos amínicos de las poliamidas naturales o sintéticas con formación de enlaces químicos covalentes.

25.

La síntesis de los colorantes de la fórmula (1) se caracteriza por hacerse reaccionar por copulación y condensación, en cualquier orden de sucesión, un compuesto amínico diazoado de la fórmula

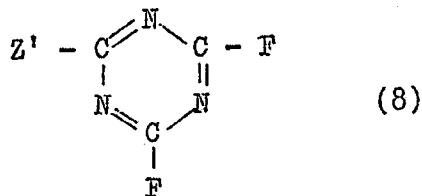


5. un componente de copulación de la fórmula



una 2,4,(6)-trifluoro- o -difluoro-s-triacina de la fórmula

10.



en la que

Z' es un átomo de flúor o un radical de

15.

hidrocarbano, eventualmente substituído,

y un compuesto de la fórmula



en la que

20.

Z tiene los mismos significados que en la fórmula (1), salvo el de un radical de hidrocarbano, eventualmente substituído,

para formar un colorante de la fórmula (1).

25.

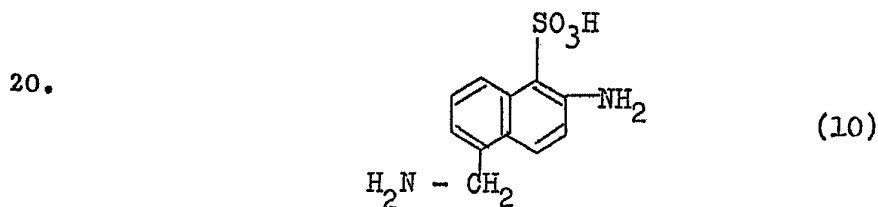
En general se emplean componentes de copulación de la fórmula (7) en los que K es un radical de la serie bencénica o naftalínica, de la serie heterocíclica o de un componente con grupos metilénicos reactivos.

Se emplean en particular componentes de copulación de la fórmula (7) en los que el radical K contiene grupos hidrosolubilizantes, especialmente grupos de ácido sulfónico.

5. Una modalidad preferida de realización del procedimiento se caracteriza por emplearse componentes de copulación de la fórmula (7) en los que K es el radical de un ácido acilaminonaftensulfónico, en particular el radical de un ácido 1-acilamino-8-hidroxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico.
- 10.

Otra modalidad preferida de realización del procedimiento se caracteriza por emplearse compuestos amínicos de la fórmula (6) en los que R es un átomo de hidrógeno.

15. Los colorantes de la fórmula (2) preferidos se obtienen haciendo reaccionar por copulación y condensación, en cualquier orden de sucesión, un compuesto amínico diazoado de la fórmula



25. un componente de copulación de la fórmula (7) en el que K tiene el significado que se le atribuye en la fórmula (2),

2,4,6-trifluoro-s-triacina y

un compuesto de la fórmula (9) en el que Z tiene el significado que se le atribuye en la fórmula (2),

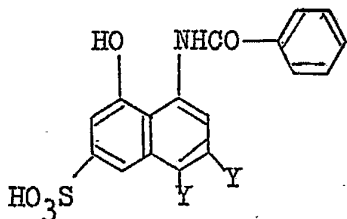
para formar un colorante de la fórmula (2).

De preferencia se emplea como componente de copulación de la fórmula (7) el ácido 1-benzoil-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6- o -4,6-disulfónico.

5. Otra modalidad preferida de realización consiste en emplear componentes de copulación de la fórmula (7) en los que K es el radical de un compuesto monoazoico. En particular se emplea como componente de copulación de la fórmula (7) un ácido 1-amino-2-{mono- o di-sulfonaftilazo}-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico
10. o un ácido 1-amino-2-{sulfofenilazo}-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico.

- Otra modalidad preferida de realización se caracteriza por copularse un compuesto amínico diazoado de la fórmula (10) con un componente de copulación de la fórmula
- 15.

20.



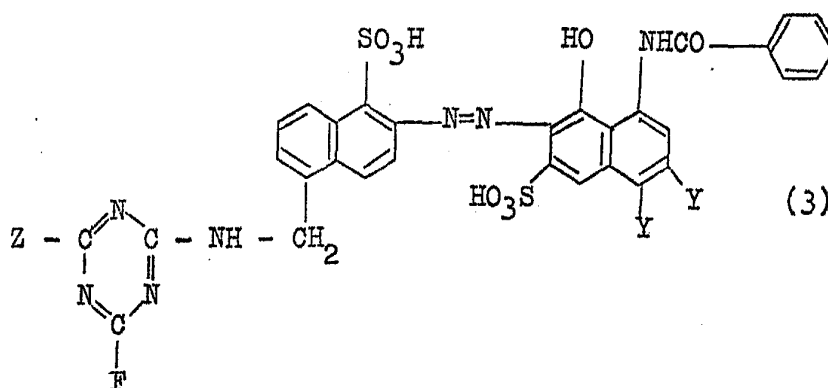
(11)

en la que una

Y es hidrógeno y la otra es sulfo,

- condensarse además fluoruro de triclanógeno con un compuesto de la fórmula (9) y condensarse el producto de condensación primario obtenido con el producto intermediario monoazoico citado antes, para formar un colorante de la fórmula
- 25.

5.



en la que

10.

Z es -NH₂, metilamino, sulfoetilamino, hidroxietilamino, di-hidroxietilamino, ciclohexilamino, bencilamino, morfolino, N-metilfenilamino, N-etilfenilamino, fenilamino (que puede estar substituído

15.

por metilo, metoxilo, etoxilo, cloro, hidroxilo, carboxilo, acetilamino, ureido y sulfo) o naftilamino (que puede estar substituído por sulfo)

y una

20.

Y es hidrógeno, mientras la otra es sulfo.

25.

Los colorantes preferidos de las fórmulas (4) y (5) se obtienen copulando un compuesto amínico diazoado de la fórmula (10) con ácido 1-benzoilamino-8-hidroxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico y condensando el colorante monoazoico obtenido con una 2,4-difluoro-6-sulfofenilamino-s-triacina, sintetizada por condensación de fluoruro de triclanógeno con un ácido anilinomonosulfónico; o bien condensando con fluoruro de triclanógeno el colorante monoazoico obtenido y condensando por último con un ácido anilinomonosulfónico el producto de condensación primario.

Como los diversos pasos del procedimiento indicados antes pueden efectuarse en diferente orden de sucesión, eventualmente en parte también simultáneamente, son posibles diversas variantes del procedimiento.

5.+

En general, la reacción se efectúa por pasos, consecutivamente, y el orden de sucesión de las reacciones simples entre los diversos componentes de reacción de las fórmulas (6), (7), (8) y (9) puede elegirse libremente.

10.

Las variantes posibles del procedimiento se desprenden sin más de la fórmula (1).

Como materias de partida que pueden usarse para la síntesis de los colorantes de la fórmula (1) cabe reseñar:

15.

Compuestos amínicos de la fórmula (6)

ácido 2-amino-5-aminometil-naftalín-1-sulfónico,
ácido 2-amino-5-N-metilaminometil-naftalín-1-sulfónico,

20.

ácido 2-amino-6-aminometil-naftalín-1-sulfónico y
ácido 2-amino-6-N-metilaminometil-naftalín-1-sulfónico,

Componentes de copulación de la fórmula (7)

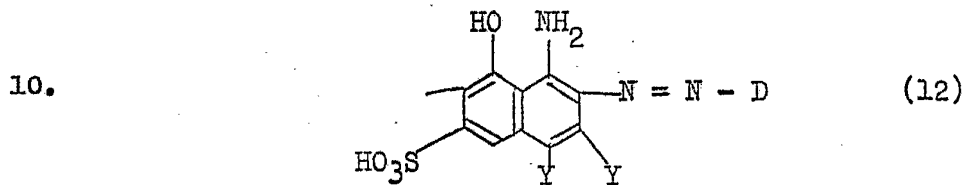
25.

ácido fenol-4-sulfónico,
 β -nafteno,
ácido 2-naften-6- o -7-sulfónico,
ácido 2-naften-3,6- o -6,8-disulfónico,

- ácido 1-naften-4-sulfónico,
1-fenil-3-metil-5-pirazolona,
1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona,
1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona,
5. 3-aminocarbonil-4-metil-6-hidroxipiridona-2,
1-etil-3-ciano- o -3-cloro-4-metil-6-hidroxipiridona-2,
1-etil-3-sulfometil-4-metil-6-hidroxipiridona-2,
10. 2,4,6-triamino-3-cianopiridina,
2-(3'-sulfofenilamino)-4,6-diamino-3-cianopiridina,
2-(2'-hidroxietilamino)-3-ciano-4-metil-6-aminopiridina,
2,6-bis-(2'-hidroxietilamino)-3-ciano-4-metilpiridina,
15. ácido 2-benzoilamino-5-naften-7-sulfónico,
ácido 1-benzoilamino-8-naften-3,6- o -4,6-disulfónico,
fenol,
20. p-cresol,
acetoacetanilida y ácido acetoaceto-2-metoxianilina-5-sulfónico,
ácido 1-(4'-sulfofenil)-pirazon-(5)-3-carboxílico,
3-metilpirazolona-(5),
25. 4-hidroxiquinolona-(2),
ácido 8-acetilamino-1-naften-3-sulfónico,
ácido 2-aminonaftalín-5,7-disulfónico,
ácido 1-naften-4,6- o -4,7-disulfónico y
ácido 1-amino-8-hidroxinaftalín-3,6- o -4,6-disulfónico.

El componente de copulación de la fórmula (7) puede contener él mismo un grupo azoico; en este caso se usa como componente de copulación de la fórmula (7) un compuesto azoico. Este puede obtenerse de modo conocido de componentes conocidos.

Tienen importancia especial los colorantes de la fórmula (1) en los que K representa un radical de la fórmula



en la que una

Y es hidrógeno y la otra es sulfo,
mientras que

15. D es el radical de un componente diazoico.

Se obtienen por copulación "alcalina" de un compuesto amínico diazoado de la fórmula (6) y copulación ácida de un componente diazoico diazoado de la fórmula



con ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6- o -4,6-disulfónico, y la condensación con la trifluoro- o difluoro-s-triacina de la fórmula (8) se efectúa de la manera que se ha descrito antes.

25. A título de componentes diazoicos de la fórmula (13) pueden indicarse:

- la anilina,
o-, m- y p-toluidina,
o-, m- y p-anisidina,
o-, m- y p-cloroanilina,
5. 2,5-dicloroanilina,
 α - y β -naftilamina,
2,5-dimetilanilina,
5-nitro-2-aminoanisol,
4-aminodifenilo,
10. ácidos anilin-2,3- y -4-carboxílicos,
éter 2-aminodifenílico,
2-, 3- o 4-aminobencensulfonamida o -sulfomonometil-
o -etil-amidas o -sulfondimetil- o -sulfondietil-amidas,
ácido dehidrotio-p-toluidinmonosulfónico o dehidrotio-
15. -p-toluidinsulfónico,
ácidos anilin-2-, -3- o -4-sulfónicos,
ácido anilin-2,5-disulfónico,
ácido 2,4-dimetilanilin-6-sulfónico,
ácido 3-aminobenzotrifluoruro-4-sulfónico,
20. ácido 4-cloro-5-metilanilin-2-sulfónico,
ácido 5-cloro-4-metilanilin-2-sulfónico,
ácido 3-acetilaminoanilin-6-sulfónico,
ácido 4-acetilaminoanilin-2-sulfónico,
ácido 4-cloroanilin-2-sulfónico,
25. ácido 3,4-dicloroanilin-6-sulfónico,
ácido 4-metilanilin-2-sulfónico,
ácido 3-metilanilin-6-sulfónico,
ácido 2,4-dimetoxianilin-6-sulfónico,

- ácido 4-metoxianilín-2-sulfónico y ácido 5-metoxi-anilín-2-sulfónico,
- ácido 2,5-dicloroanilín-4-sulfónico,
- ácido 2-naftilamino-4,8- y -6,8-disulfónico,
5. ácido 1-naftilamino-2-, -4-, -5-, -6- o -7-mono-sulfónico,
- ácido 1-naftilamino-3,6-disulfónico,
- ácido 2-naftilamino-3,6- y -5,7-disulfónico,
- ácido 2-naftilamino-3,6,8-trisulfónico,
10. m- y p-nitroanilina,
- ácido 4-nitroanilín-2-sulfónico,
- ácido 3-nitroanilín-6-sulfónico,
- m- y p-aminoacetanilida y
- ácido 4-amino-2-acetilaminotoluen-5-sulfónico.
15. 2,4,(6)-trifluoro- o -difluoro-s-triacinas de la fórmula (8)
- 2,4,6-trifluoro-s-triacina (fluoruro de tricianógeno),
- 2,4-difluoro-6-metil-s-triacina,
20. 2,4-difluoro-6-etil-s-triacina y
- 2,4-difluoro-6-fenil-s-triacina.
- Compuestos de la fórmula (9)
- amoníaco,
- metilamina,
25. dimetilamina,
- etilamina,
- dietilamina,

- propilamina,
- isopropilamina,
- butilamina,
- dibutilamina,
- 5. isobutilamina,
- butilamina secundaria,
- butilamina terciaria,
- hexilamina,
- metoxietilamina,
- 10. etoxietilamina,
- metoxipropilamina,
- cloroetilamina,
- hidroxietilamina,
- dihidroxietilamina,
- 15. hidroxipropilamina,
- ácido aminoetansulfónico,
- β -sulfatoetilamina
- bencilamina,
- ciclohexilamina,
- 20. anilina,
- o-, m- y p-toluidina,
- 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- y 3,5-dimetilanilina,
- o-, m- y p-cloroanilina,
- N-metilanilina,
- 25. N-etilanilina,
- 3- o 4-acetilaminoanilina,
- o-, m- y p-nitroanilina,
- o-, m- y p-aminofenol,

- 2-metil-4-nitroanilina,
2-metil-5-nitroanilina,
2,5-dimetoxianilina,
3-metil-4-nitroanilina,
5. 2-nitro-4-metilanilina,
3-nitro-4-metilanilina,
o-, m- y p-fenilendiamina,
3-amino-4-metilanilina,
4-amino-3-metilanilina,
10. 2-amino-4-metilanilina,
o-, m- y p-anisidina,
o-, m- y p-fenetidina,
naftilamina-(1),
naftilamina-(2),
15. 1,4-diaminonaftalina,
1,5-diaminonaftalina,
2-amino-1-hidroxi-naftalina,
1-amino-4-hidroxi-naftalina,
1-amino-8-hidroxi-naftalina,
20. 1-amino-2-hidroxi-naftalina,
1-amino-7-hidroxi-naftalina,
ácido ortanílico,
ácido metanílico,
ácido sulfanílico,
25. ácido anilin-2,4-disulfónico,
ácido anilin-2,5-disulfónico,
ácido antranílico,
ácido m- y p-aminobenzoico,

- ácido 2-aminotoluen-4-sulfónico,
ácido 2-aminotoluen-5-sulfónico,
ácido p-aminosalicílico,
ácido 1-amino-4-carboxi-bencen-3-sulfónico,
5. ácido 1-amino-2-carboxi-bencen-5-sulfónico,
ácido 1-amino-5-carboxibencen-2-sulfónico,
ácido 1-naftilamino-2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- y
-8-sulfónico,
ácido 2-naftilamino-1-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- y
10. -8-sulfónico,
ácido 1-naftilamino-2,4-, -2,5-, -2,7-, -2,8-, -3,5-,
-3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,6-, -4,7-, -4,8 y -5,8-disul-
fónico,
ácido 2-naftilamino-1,5-, -1,6-, -1,7-, -3,6-, -3,7-,
15. -4,7-, -4,8-, -5,7- y -6,8-disulfónico,
ácido 1-naftilamino-2,4,6-, -2,4,7-, -2,5,7-, -3,5,7-,
-3,6,8- y -4,6,8-trisulfónico,
ácido 2-naftilamino-1,3,7-, -1,5,7-, -3,5,7-, -3,6,7-,
-3,6,8- y -4,6,8-trisulfónico,
20. 2-, 3- y 4-aminopiridina,
2-aminobenzotiazol,
5-, 6- y 8-aminoquinolina,
2-aminopirimidina,
morfolina,
25. piperidina,
piperacina,
agua,
metanol,

- etanol,
propanol,
isopropanol,
n-butanol,
5. isobutanol,
butanol secundario,
butanol terciario,
hexanol, ciclohexanol,
 β -metoxietanol,
10. β -etoxietanol,
 γ -metoxi-propanol,
 γ -etoxi-propanol,
 β -etoxi- β -etoxi-etanol,
ácido glicólico,
15. fenol,
o-, m- y p-clorofenol,
o-, m- y p-nitrofenol,
ácido o-, m- y p-hidroxibenzoico,
ácido o-, m- y p-fenolsulfónico,
20. ácido fenol-2,4-disulfónico,
 α -nafteno,
 β -nafteno,
ácido 1-hidroxinaftalin-8-sulfónico,
ácido 2-hidroxinaftalin-1-sulfónico,
25. ácido 1-hidroxinaftalin-5-sulfónico,
ácido 1-hidroxinaftalin-4-sulfónico,
ácido 1-hidroxinaftalin-6- o -7-sulfónico,
ácido 2-hidroxinaftalin-6-, -7- o -8-sulfónico,

- ácido 2-hidroxinaftalin-4-sulfónico,
ácido 2-hidroxinaftalin-4,8- o -6,8-disulfónico,
ácido 1-hidroxinaftalin-4,8-disulfónico,
ácido 2-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico,
5. metantíol,
etantíol,
propantíol,
isopropantíol,
n-butantíol,
10. ácido tioglicólico,
tiourea,
tiofenol,
 α -tionafteno y
 β -tionafteno."
15. La diazoación de los compuestos amínicos de la fórmula (6) se realiza normalmente por acción de ácido nitroso en solución acuosa de ácido mineral, a temperatura baja; y la copulación con los componentes de copulación de la fórmula (7), con pH débilmente ácido,
20. neutro hasta débilmente alcalino.
- La condensación de la 2,4,(6)-trifluoro- o -difluoro-1,3,5-triacina con los componentes diazoicos de la fórmula (6) y los compuestos de la fórmula (9) se realiza preferentemente en solución o suspensión acuosa, a temperatura baja y con pH débilmente ácido,
25. neutro hasta débilmente alcalino, y procediendo de modo que en el colorante azoico final de la fórmula (1) quede todavía, como radical desdoblable, un átomo de

flúor por lo menos. Es ventajoso neutralizar continuamente por adición de hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos alcalinos acuosos el fluoruro de hidrógeno que se va desprendiendo durante la condensación.

5. Los colorantes de la fórmula (1) son nuevos. Se distinguen por gran reactividad y dan tinciones con buenas propiedades de resistencia a la mojadura y a la luz.

10. Los colorantes de la fórmula (1) son aptos para teñir y estampar los más diversos materiales, como seda, cuero, lana, fibras de superpoliamida y superpoliuretanos, pero especialmente materiales de contenido celulósico y estructura fibrosa, como lino, celulosa natural, celulosa regenerada y, sobre todo, algodón. Se prestan tanto para el método de extracción como para teñir por el método del fular, en el cual se impregna el género con soluciones de colorante acuosas, y eventualmente también salificadas, y después de un tratamiento con álcali, o en presencia de álcali, se fijan los colorantes, eventualmente con intervención de calor.

20. También son aptos para la estampación, en particular sobre algodón, pero sobre todo para estampar fibras de contenido nitrogenado, por ejemplo lana, seda o tejidos mixtos que contengan lana.

25. Se recomienda someter las tinciones y los estampados a un enjuague a fondo con agua fría y agua

caliente, eventualmente con adición de un agente de acción dispersante y que favorezca la difusión de las porciones no fijadas.

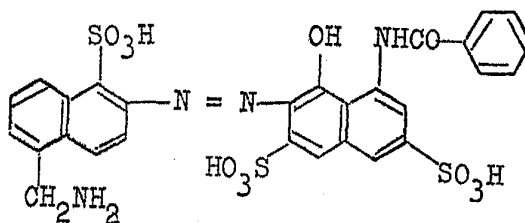
5. En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

10. A una solución neutra, helada, de 3,46 partes de ácido ortanílico en 100 partes de agua se aporta a gotas en 5 minutos una solución de 2 partes de fluoruro de triclorógeno en 5 partes de tolueno, mientras por adición simultánea de solución 1 N de hidróxido sódico se mantiene el pH de la mezcla reaccional entre 6 y 7.

Después de la acilación completa, se vierte el producto de condensación primario obtenido en una solución neutra de 13,72 partes del colorante monoazoico de la fórmula

20.



25.

en 500 partes de agua. Se calienta a 30-35° C y se mantiene el pH de la mezcla reaccional entre 7 y 8 por instilación de solución 1 N de hidróxido sódico.

Efectuada la acilación, se precipita por adición de 20 % en volumen de sal común el colorante

formado y se le separa por filtración. La pasta de colorante obtenida se mezcla con una solución acuosa concentrada de 2 partes de hidrofosfato disódico y se seca en vacío a 50° C. El colorante así obtenido tiñe el algodón en tonos rojos azulados.

5.

Por acilación del colorante monoazoico anterior según las indicaciones del Ejemplo 1 con los compuestos aminodifluorotriacínicos de las aminas reseñadas a continuación, se obtienen colorantes que tiñen igualmente el algodón en tonos rojos azulados:

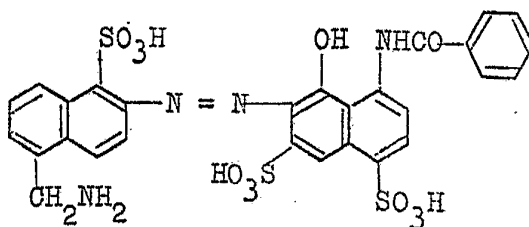
10.

- ácido anilin-2,5-disulfónico,
- ácido anilin-2,4-disulfónico,
- ácido antranílico,
- ácido 2-amino-toluen-5-sulfónico,
- 15. ácido 2-amino-toluen-4-sulfónico y
- ácido 2-amino-naftalir-1,5-disulfónico.

Ejemplo 2

A una solución neutra, a temperatura de hielo, de 13,72 partes del colorante monoazoico de la fórmula

20.



en 500 partes de agua se hace afluir a gotas, en el curso de 5 minutos, una solución de 2 partes de cloruro

- de tricloroetano en 5 partes de tolueno, mientras por instilación simultánea de solución 1 N de hidróxido sódico se mantiene el pH de la mezcla reaccional entre 6 y 7. Efectuada la acilación, se añade al producto
5. de condensación primario una solución neutra de 3,46 partes de ácido metanílico en 100 partes de agua, se calienta a temperatura de 30 a 35° C y se mantiene con solución 1 N de hidróxido sódico el pH de la mezcla reaccional entre 7 y 8 durante la segunda condensación.
10. Se precipita por salificación el colorante formado, se le separa por filtración, se le amortigua con 2 partes de hidrofosfato disódico y se le seca en vacío a 50° C.

15. El colorante así obtenido tiñe el algodón en tonos rojos.

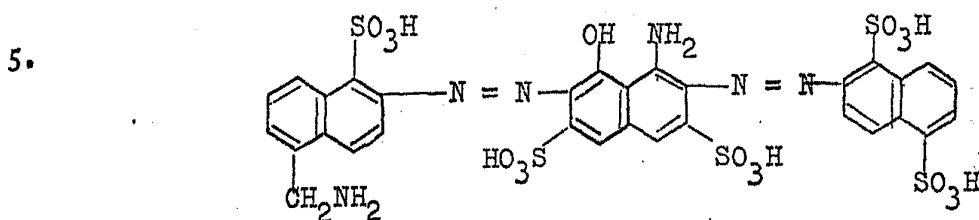
Se consiguen colorantes semejantes si el colorante difluorotriacínico de este ejemplo se hace reaccionar, en vez de ácido metanílico, con una de las aminas siguientes:

20. ácido sulfanílico,
o-toluidina,
amoníaco,
ácido 2-naftilamino-4,8-disulfónico,
anilina,
25. N-metilanilina,
N-etilanilina,
taurina,
ácido 2-naftilamino-4,6,8-trisulfónico,

- ácido 2-naftilamino-6-sulfónico,
ácido 4-aminosalicílico,
2-cloranilina,
2,5-dimetilanilina,
5. ácido 4-aminobenzoico,
metilamina,
etanolamina,
dietanolamina,
ciclohexilamina,
10. bencilamina,
morfolina,
m-toluidina,
p-toluidina,
2,4-dimetilanilina,
15. 2,6-dimetilanilina,
m-cloroanilina,
p-cloroanilina,
o-anisidina,
p-anisidina,
20. acetil-p-fenilendiamina,
acetil-m-fenilendiamina,
4-aminofenil-urea,
3-aminofenil-urea,
4-rtoxi-anilina,
25. ácido 2-naftilamino-8-sulfónico,
anilino-2,5-disulfónico y
ácido 4-metilanilino-2-sulfónico.

Ejemplo 3

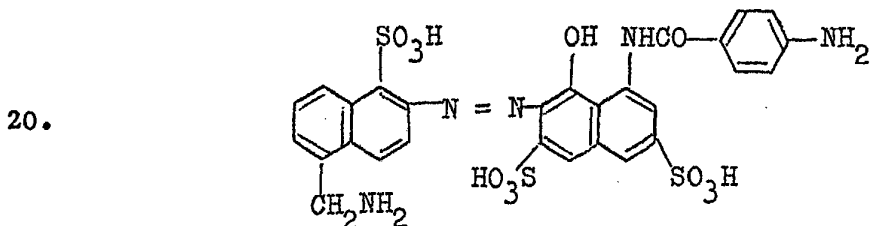
Por acilación tal como se describe en el Ejemplo 1 de 17,92 partes del colorante disazoico de la fórmula



10. con 5,76 partes del producto de condensación primario resultante de ácido ortanílico y fluoruro de tricloro-nógeno, se obtiene un colorante que tiñe el algodón en tonos verdes.

Ejemplo 4

15. Por acilación tal como se describe en el Ejemplo 1 de los dos grupos amínicos en 14,02 partes del colorante azoico de la fórmula

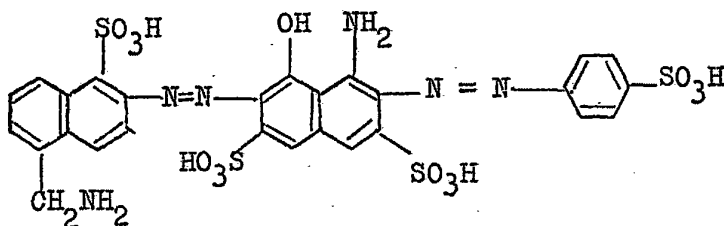


25. con 11,52 partes del producto primario de condensación de ácido ortanílico y fluoruro de tricloro-nógeno, se obtiene un colorante que tiñe el algodón en tonos rojos azulados.

Ejemplo 5

Por acilación de la manera que se describe en el Ejemplo 1 de 15,32 partes del colorante disazoico de la fórmula

5.



10.

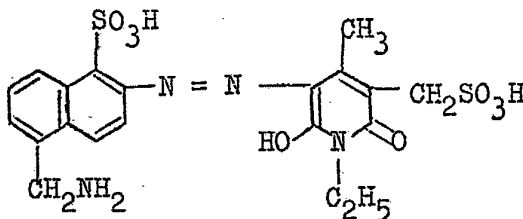
con 5,76 partes del producto de condensación primario de ácido ortanílico y fluoruro de triclanógeno, se obtiene un colorante que tiñe el algodón en tonos azulverdosos.

15.

Ejemplo 6

Por acilación del modo que se describe en el Ejemplo 1 de 10,2 partes del colorante monoazoico de la fórmula

20.



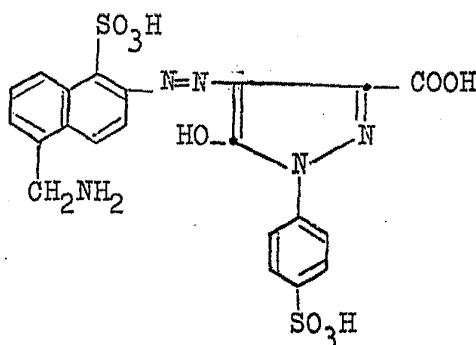
25.

con 5,76 partes del producto de condensación primario de ácido ortanílico y fluoruro de triclanógeno, se obtiene un colorante que tiñe el algodón en tonos amarillos.

Ejemplo 7

Por acilación de la manera que se describe en el Ejemplo 1 de 10,94 partes del colorante monoazoico de la fórmula

5.



10.

con 5,76 partes del producto de condensación primario de ácido ortanílico y fluoruro de triclanógeno, se obtiene un colorante que tiñe el algodón en tonos amarillos.

15.

20.

Con empleo de ácido 2-amino-5-aminometil-naftalin-1-sulfónico como componente diazoico, de los componentes de copulación reseñados en la tabla que sigue, de fluoruro de triclanógeno y de las aminas indicadas en la columna 2 de dicha tabla, se obtienen otros colorantes más, los cuales tiñen el algodón en los tonos que se indican en la columna 3 de la tabla.

	1	2	3
	ácido 1-hidroxi-8-acetilamino- -naftalin-3,6-disulfónico	o-toluidina	rojo azulado
5.	ácido 1-hidroxi-8-acetilamino- -naftalin-3,5-disulfónico	m-cloroani- lina	rojo
	ácido 1-hidroxi-naftalin-3,6- -disulfónico	anilina	rojo amari- lento
	1-hidroxi-3-sulfo-6-benzoil- amino-naftalina	ácido orta- nílico	escar- lata
10.	1-hidroxi-3-sulfo-7-(3'-sul- fofenilamino)-naftalina	ácido meta- nílico	pardo
	ácido 2-amino-8-hidroxi-nafta- lin-6-sulfónico (copulado áci- damente)	taurina	rojo
	1-(2'-cloro-5'-sulfofenil)- -3-metil-pirazolona-(5)	etilamina	amari- llo
15.	1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofe- nil)-3-metil-pirazolona-(5)	ácido anili- no-2,5-disul- fónico	amari- llo verdoso
	1-(4',8'-disulfonaft-2'-il)- -3-metil-pirazolona-(5)	p-anisidina	amari- llo
	1-(4',8'-disulfonaft-2'-il)- -3-carboxi-pirazolona-(5)	amoníaco	amari- llo
20.	1-etil-2-hidroxi-3-carbamoil- -4-metil-piridona-(6)	ácido sulfanílico	amari- llo verdoso

Prescripción tintórea I

Con adición de 0,5 partes de sodio m-nitrobenzensulfónico se disuelven en 100 partes de agua 2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1.

5. Se impregna con la solución obtenida un tejido de algodón de manera que aumente en el 75 % del peso y luego se seca.

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 exprime hasta retener un incremento de 75 % del peso, se vaporiza el tejido durante un cuarto de hora en una solución hirviente al 0,3 % de un detergente desionizado, se enjuaga y se seca.

15.

Prescripción tintórea II

Se disuelven en 100 partes de agua 2 partes del colorante obtenible según el Ejemplo 1.

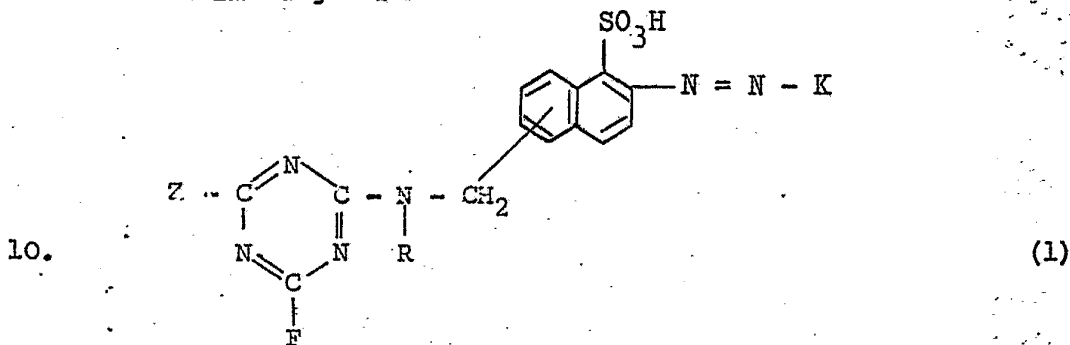
20. Se añade la solución a 1900 partes de agua fría, se agregan 60 partes de cloruro sódico y se introducen en este baño tintóreo 100 partes de un tejido del algodón.

25. Se aumenta la temperatura hasta 40° y al cabo de 30 minutos se añaden 40 partes de sosa calcinada y otra vez 60 partes de cloruro sódico. Se mantiene la temperatura a 40° por 30 minutos, se enjuaga y luego se enjabona la tinción durante 15 minutos en una solución hirviente al 0,3 % de un detergente desionizado, se enjuaga y se seca.

N O T A

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

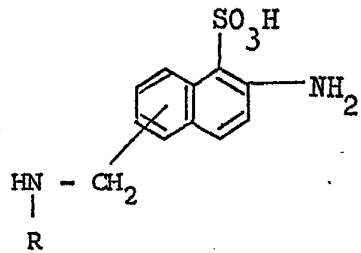
- 1. Procedimiento para la preparación de colorantes monofluor-s-triacinil-aminometil-naftilazoicos, de la fórmula general



en la que

- 15. K es el radical de un componente de copulación, que puede contener aún grupos azoicos,
- R es hidrógeno o metilo y
- Z es un átomo de flúor, un grupo amínico, eventualmente substituído, un grupo hidroxílico, eventualmente substituído, un grupo mercáptico, eventualmente substituído, o un radical de hidrocarbano, eventualmente substituído,

25. caracterizado por hacerse reaccionar por copulación y condensación, en cualquier orden de sucesión, un compuesto amínico diazoado de la fórmula

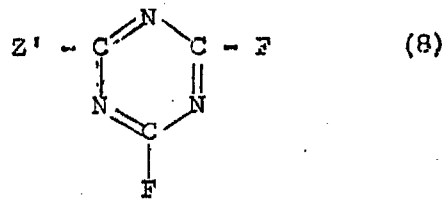


5. un componente de copulación de la fórmula



2, 4, (6)-trifluoro- o -difluoro-s-triacina de la fórmula

10.



en la que

15.

Z' es un átomo de flúor o un radical de hidrocarbano, eventualmente substituído, y un compuesto de la fórmula



en la que

20.

Z tiene los mismos significados que en la fórmula (1), salvo el de un radical de hidrocarbano, eventualmente substituído, para formar un colorante de la fórmula (1).

25.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización se seleccionan como componentes de copulación de la fórmula (7) aquéllos en que K es un radical de la serie bencénica

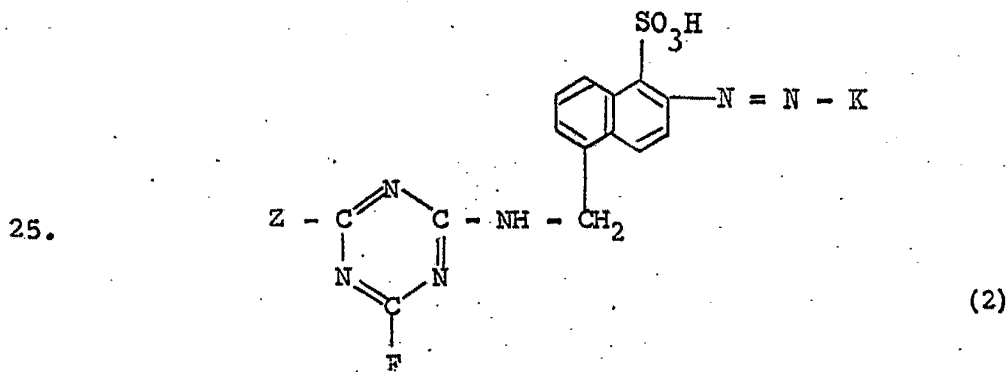
o naftalínica, de la serie heterocíclica o de un compuesto con grupos metilénicos reactivos.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque especialmente se prefieren para su realización ^{los} componentes de copulación de la fórmula (7) en que el radical K contiene grupos hidrosolubilizantes, en particular grupos de ácido sulfónico.

10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización se prefieren como componentes de copulación reactivos de la fórmula (7), aquellos en que K es el radical de un ácido acilaminonaf-tensulfónico, en particular el radical de un ácido 1-acil-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6- ó 4,6-disulfónico.

15. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse para su realización como compuestos amínicos diazoados reactivos de la fórmula (6), aquellos en que R es un átomo de hidrógeno.

20. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando los colorantes de la fórmula general (1) adoptan la estructura particular

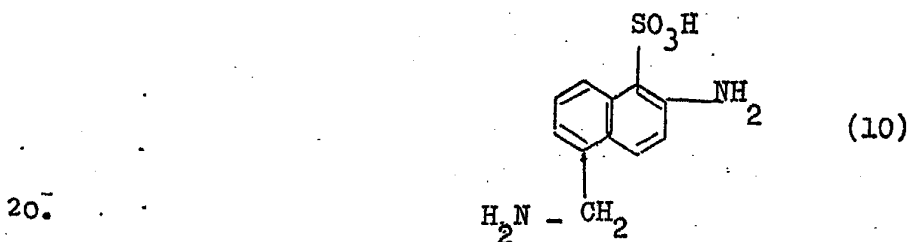


en la que

5. Z es -NH₂, metilamino, etilamino, sulfoetilamino, hidroxietilamino, di-hidroxietilamino, ciclohexilamino, bencilamino, morfolino, N-metilfenilamino, N-etilfenilamino, fenilamino (que puede estar sustituido por metilo, metoxilo, etoxilo, cloro, hidroxilo, carboxilo, acetilamino, ureido y sulfo) o naftilamino (que puede estar sustituido por sulfo) y

10. K es un radical de naftalina, piridona o pirazolona, eventualmente sustituido,

15. se hace reaccionar análogamente por copulación y condensación, en cualquier orden de sucesión, un compuesto amínico diazoado de la fórmula particular



25. un componente de copulación de la fórmula (7) en el que K tiene el significado que se ha indicado antes en la fórmula (2), 2,4,6-trifluoro-s-triacina y un compuesto de la fórmula (9) en el que Z tiene el significado que se ha indicado antes en la fórmula (2), para formar un colorante de la fórmula (2).

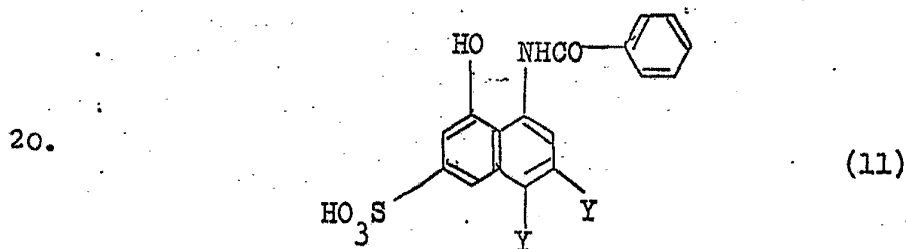
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de componente de copula-

ción reactivo de la fórmula (7) se prefiere el ácido 1-benzoilamino-8-hidroxinaftalin-3,6- ó -4,6-disulfónico.

5. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque también se prefieren como componentes de copulación reactivos de la fórmula (7), aquellos en que K es el radical de un compuesto monoazoico.

10. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 6, caracterizado por elegirse especialmente para su realización como componente de copulación reactivo de la fórmula (7) un ácido 1-amino-2-{mono- o d-sulfonaftilazo}-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico o un ácido 1-amino-2-{sulfofenilazo}-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico.

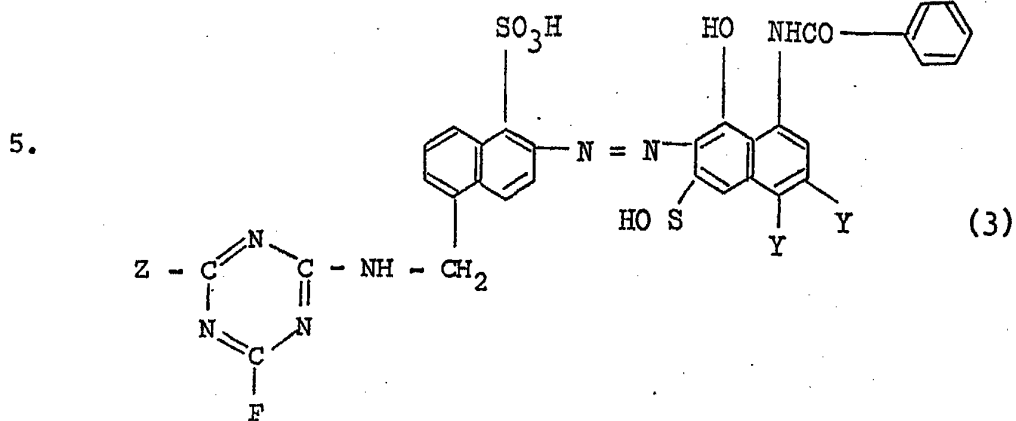
15. 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma de realización preferente se copula un compuesto amínico diazoado de la fórmula particular (10) definida en la reivindicación 6 con un componente de copulación de la fórmula



en la que

25. una Y es hidrógeno y la otra es sulfo, condensarse además fluoruro de triclorógeno con un compuesto de la fórmula (9) y condensarse el producto de condensación primario obtenido con el producto monoazoico intermediario indicado antes, para formar un co-

lorante de la fórmula general (1) con la estructura



10. en la que

Z es -NH₂, metilamino, sulfoetilamino, hidroxietilamino, di-hidroxietilamino, ciclohexilamino, bencilamino, morfolino, N-metilfenilamino, N-etilfenilamino,

15.

fenilamino (que puede estar substituido por metilo, metoxilo, etoxilo, cloro, hidroxilo, carboxilo, acetilamino, ureido y sulfo) o naftilamino (que puede estar substituido por sulfo)

20.

Y

una Y es hidrógeno, mientras que la otra es sulfo.

35.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma particular de su realización se copula un compuesto amínico diazoado de la fórmula (10) con ácido 1-benzoilamino-8-hidroxinaftalín-3,6-ó -4,6-disulfónico y condensarse el colorante monoazoico ob-

tenido con 2,4-difluoro-6-sulfofenilamino-s-triacina, sintetizada por condensación de fluoruro de triclanógeno con un ácido anilínomonosulfónico; o bien condensarse con fluoruro de triclanógeno el colorante monoazoico obtenido y condensarse por último con un ácido anilínomonosulfónico el producto de condensación primario.

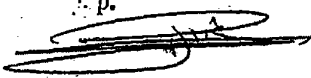
12. Procedimiento para la preparación de colorantes monofluor-s-triacinil-aminometil-naftilazoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 39 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 de Octubre de 1978

p.a.

JAIMÉ ISERN
P.



Firmado: JESUS PICAZO