



225552

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES COLORANTES MISCOSOLUBLES DE MONOAZOCOLORANTES", a favor de J. R. GEIGY A.G. de nacionalidad suiza, domiciliada en BASEL, (Suiza).

= . =

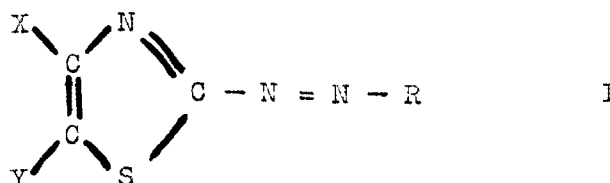
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a sales colorantes de monoazocolorantes que contienen el azocolorante como catión. También se refiere a procedimientos para la preparación de tales colorantes, así como al empleo de los mismos para teñir materias artificiales que contienen como componente esencial polímeros y copolímeros preparados a base de derivados del ácido acrílico que contienen nitrógeno, particularmente a base de acrilonitrilo. Como producto industrial se refiere también al material sólidamente teñido con los colorantes según la invención.



225552

- Es sabido que el teñido en baño acuoso con colorantes textiles usuales hasta el presente, de materias artificiales polímeras y copolímeras en forma de fibras textiles en todas las fases de elaboración, de películas, filamentos, o cintas que están hechos a base de acrilonitrilo, a consecuencia de la
5. reducida afinidad de estos productos convencionales para dichos sustratos y de sus propiedades, en parte del todo des acostumbradas sobre estos sustratos, ha planteado muchísimos nuevos problemas que hasta hoy aun no han quedado totalmente
10. resueltos. Esto vale particularmente con respecto al empleo de azocolorantes que pertenecen a los colorantes textiles convencionales más baratos, técnicamente fácilmente accesibles. Desde luego ha llegado a ser conocido un procedimiento tintóreo que permite teñir con los azocolorantes sulfonados convencio-
15. nales, en los cuales la molécula de colorante está presente como anión, con ayuda de iones cuprosos, de solución acuosa sobre fibras de poliacrilonitrilo. Las coloraciones producidas de esta manera, no obstante, no satisfacen todos los deseos con respecto a las solidez a luz y humedad.
20. Ahora bien, se ha encontrado que se puede preparar monoazocolorantes hidrosolubles muy valiosos, que se distinguen en solución acuosa por una buena afinidad para las fibras artificiales polímeras y copolímeras a base de poliacrilonitrilo, en ausencia de iones cuprosos, si se transforma monoazocolorantes exentos de grupos de poder hidrodisolvente, de disociación ácida, de fórmula general
- 25.





225552

en la cual significan

X e Y hidrógeno, o radicales orgánicos que juntamente con los átomos de carbono de enlace pueden estar enlazados formando anillos, y

5. R el radical de un componente de copulación, por la acción de apropiados medios de alquilación, en sales colorantes, en las cuales el azocolorante forma el catión.

Una modificación del procedimiento según la invención consiste en diazotar aminotiazolcompuestos 2-primarios que han sido transpuestos en una fase previa con medios de alquilación adecuados, y en copular el diazocompuesto con cualquier azocomponente, siempre que esté exento de grupos de poder hidrodisolvente, de disociación ácida.

10.

- Los monoazocolorantes utilizados según el primer procedimiento, en parte ya han llegado a ser conocidos, en parte son nuevos, si bien pueden ser fácilmente preparados según métodos conocidos, copulando 2-aminotiazolcompuestos diazotados que pueden contener, en posición 4 y 5 del anillo de tiazol, hidrógeno o radicales orgánicos, que también pueden estar enlazados formando anillos, con cualesquiera azocomponentes, eligiendo al efecto los componentes de modo que el monoazocolorante formado no contenga grupos de ácido sulfónico. Como substituyentes orgánicos en posición 4 y 5 del anillo tiazólico entran en consideración al efecto radicales alkilo, aralkilo, cicloalkilo, o fenilo, que también pueden estar substituídos aun de su parte. Los radicales orgánicos de la posición 4 y 5 del anillo tiazólico también pueden estar unidos, juntamente con sus átomos de carbono de enlace, formando anillos. Como diazocomponentes utilizables en la preparación de monoazocolorantes según la invención, entran en cuenta, por ejem-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



plo: el 2-aminotiazol, el 4- o 5-metil-, etil-, propil-, butil-, beta-oxetil-, clorometil-, beta-cloroetil-, acetil-, fenil-, 4'-metilfenil- o 4'-metoxifenil-2-aminotiazol, el 4,5-dimetil-, 4-metil-5-etil-, 4-etil-5-metil-, 4,5-difenil- o 4-fenil-5-bencil-2-aminotiazol, el 2-aminobenzotiazol, el 4- o 5-metil-, metoxi- o cloro-2-aminobenzotiazol.

- Como azocomponentes pueden utilizarse cualesquiera hidroxil- o aminocompuestos o cetometilencompuestos aromáticos, usuales en azocolorantes que pueden estar potestativamente substituídos ulteriormente, si bien no deben contener grupos de disociación ácida en agua, particularmente ningún grupo de ácido sulfónico. Entran en consideración hidroxilcompuestos aromáticos y aminocompuestos primarios, secundarios, o terciarios que pueden pertenecer a la serie isocíclica o a la heterocíclica. A título de ejemplos se cita: fenoles que copulan en posición orto, o para, con respecto al grupo hidroxilo, naftoles, oxicarbazoles, oxibenzofuranos, 5-pirazolonas, aminas aromáticas de la serie de los bencenos, naftalinas, antra-cenos, benzimidazoles, benzotriazoles, indazoles, que copulan en posición orto o para, con respecto a un grupo amino primario, secundario o terciario, además, 1,2,3,4-tetrahydroquinolinas y -benzoquinolinas, naftoperimidinas. En aminocompuestos secundarios y terciarios, los substituyentes del nitrógeno pueden ser grupos alkilo, grupos alkilo substituídos, como grupos oxetilo, cloroetilo, dioxipropilo, cianetilo, grupos aralkilo, como grupos bencilo, clorobencilo, metilbencilo, iso-propilbencilo, alcoxibencilo, grupos cicloalkilo como grupos ciclohexilo, metilciclohexilo, u oxiciclohexilo, grupos fenilo, como asimismo, grupos metilfenilo, metoxifenilo. Entre los aminocompuestos aptos para la copulación de las series de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



los bencenos y naftalinas, resultan particularmente valiosos para la producción de colorantes azul rojizos hasta azul verdosos según la invención, los que copulan en posición para con respecto a un grupo amino terciario. Pero también se puede

5. usar aminas secundarias, por ejemplo difenilaminas, fenilaminonaftalinas, monoalkil-, monobencil- o monociclohexilanilinas, aun incluso aminas primarias, como 3-metil-, 3-metoxi-, o etoxi-, 3-cloro-, 3-acetilamino-, 3-metil-6-metoxi-, o -etoxi-, 3,6-dimetoxi- o dietoxianilinas, si bien en la preparación de

10. las sales colorantes se tiene que dosificar la cantidad del medio de alquilación de tal modo que éste no se gaste totalmente para la sustitución de nitrógeno de los grupos amino, sino que aun esté disponible, asimismo, para la formación de sal.

Los tiazolcompuestos 2-primarios utilizables en el segundo método de preparación de sales colorantes según la invención, de monoazocolorantes, que han sido transpuestos en una fase previa con medios de alquilación apropiados, son obtenidos por ejemplo a base de 2-acetilaminotiazolcompuestos por reacción de medios de alquilación con formación de sal y subsiguiente saponificación del grupo acilamino en el grupo amino

15. primario. Como componentes de copulación entran en consideración aquí, todos los que se han indicado en el primer procedimiento, a cuyo efecto en general queda suprimida la alquilación posterior, o bien sólo es llevada a cabo, si han de transformarse aminosustituyentes secundarios, o primarios, en terciarios.

20.

25.

Medios de alquilación, apropiados para la preparación de sales colorantes según la invención, son los ésteres de ácidos minerales fuertes y de ácidos sulfónicos orgánicos de alcoholes, preferentemente inferiores, que, eventualmente, aun

30.



152 1. D
pueden estar ulteriormente substituídos. En primera línea entran en cuenta alquilhalogenuros, aralkilhalogenuros, sulfatos de dialkilo y p-metilbencensulfatos de alkilo.

5. La transposición de los monoazocolorantes utilizables según la invención, exentos de grupos de disociación ácida de poder hidrodisolvente, con los medios de alquilación adecuados, es llevada a cabo convenientemente en solución orgánica inerte, en cuya operación se segregan las sales colorantes. Como disolventes orgánicos inertes son apropiados por ejemplo los
10. bencenhidrocarburos, los halogeno- y nitrobenzenos. En algunos casos favorables se logra la formación de sales también en solución, o bien suspensión, acuosa o alcohólicas, a cuyo efecto las sales colorantes pasan a la solución, pudiendo ser aisladas según métodos usuales, por ejemplo por precipitación mediante sal.
- 15.

- De modo respectivo las sales colorantes según la invención, de monoazocolorantes de fórmula general I son derivadas de ácidos inorgánicos u orgánicos fuertes. Se trata en primera línea de cloruros, bromuros, metosulfatos, etosulfatos, bisulfatos, p-toluensulfonatos de cationes coloreados. En
20. caso deseado, también se puede preparar, por transposición doble, sales de otros ácidos, por ejemplo de los halogenuros con sales de plata, o de los bisulfatos con sales de bario.

- Las sales colorantes según la invención, de monoazocolorantes, las más de las veces son bien solubles en agua, particularmente cuando el anión se deriva de ácidos inorgánicos fuertes o de ácidos sulfónicos orgánicos. Eventualmente se pueden llevar a disolución sales de ácidos más débiles por adición de ácido mineral. Se desarrollan en solución acuosa
- 25.
30. sobre fibras artificiales de acrilonitrilo, también con pro-



205552

ducción de tonos de color subidos, con amplio hasta total agotamiento de los baños tintóreos, dando en la mayoría de los casos coloraciones muy puras y sólidas a la humedad y, a menudo, también de eminente solidez a la luz.

5. Los siguientes ejemplos sirven para la ilustración de la invención, sin limitarla. En los mismos, siempre que no se observe otra cosa, por partes se entiende partes en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius; las partes en peso se comportan con respecto a las partes en volumen como el kilogramo con respecto al litro.
- 10.

EJEMPLO 1.

- Se hace afluir a una solución diazoica, preparada a base de 15 partes de 2-amino-benzotiazol, 300 partes de ácido acético al 60%, 20 partes de ácido sulfúrico concentrado y 6.9 partes de nitrito sódico, a una temperatura de -15° a -5° , una mezcla ácido al congo de 13.3 partes de N,N-dimetilaminobenceno, 50 partes de ácido acético al 60% y la cantidad equivalente de ácido mineral. Después de prolongada agitación de la masa de copulación, ésta es mezclada con 300 partes de agua, neutralizando con acetato sódico. El colorante violetapardusco precipitado es filtrado por aspiración, lavado y secado.
- 15.
- 20.

- A una solución de 3.1 partes de este colorante en 100 partes de clorobenceno, se adiciona a gotas, a temperatura de ebullición y dentro de una hora, 1.9 partes de sulfato de dimetilo en 10 partes de clorobenceno. Simultáneamente se puede observar un viraje de color de la solución de violeta rojizo al azul, y una precipitación del colorante. El colorante obtenido, después del enfriamiento de la masa reaccional, es filtrado y disuelto para su purificación ulterior, en 250 partes de agua caliente, siendo precipitado con cloruro sódico, de la
- 25.
- 30.

225552



5. solución aclarada con algo de carbón animal. El colorante es soluble en ácido sulfúrico concentrado, dando color amarillo, y en agua, dando color azul. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo de baño acético, con amplio agotamiento del mismo en tonos de un brillante violeta azulado, de eminente solidez a la luz.

10. Se obtiene colorantes de propiedades similares, si como componentes de copulación, en vez de 13.3 partes de N,N-dimetilaminobenceno se utiliza 19.9 partes de N,N-di-(beta-oxetil)-aminobenceno, 18.6 partes de N-metil-N-beta-oxetil-aminobenceno, 17.6 partes de N-metil-N,beta-cianoetil-aminobenceno, 23.2 partes de N-etil-N-bencil-aminobenceno, o 30.0 partes de N,N-di-(bencil)-aminobenceno, ateniéndose al efecto al procedimiento anterior.

EJEMPLO 2.

15. Se prepara de modo análogo al ejemplo 1, el colorante a base de 2-amino-5-metoxi-benzotiazol y 2,5-dimetoxi-1-aminobenceno.

20. Una solución de 3.5 partes de este colorante en 200 partes de alcohol absoluto es calentada a 120° durante 5 horas y bajo presión, en presencia de 0.8 parte de óxido de magnesio, con 4.35 partes de bromuro de etilo. Se filtra los componentes inorgánicos y se evapora ampliamente al vacío el filtrado. La elaboración ulterior tiene lugar como se describe en el ejemplo 1.

25. El colorante es soluble en ácido sulfúrico concentrado dando color amarillo, en agua dando color azul. Tiñe de azul las fibras de poliacrilonitrilo de baño acético, con agotamiento casi total del mismo. Se obtiene colorantes de similares propiedades y matices si, como componentes de copulación, en lugar de 1-amino-2,5-dimetoxi-benceno se utiliza las canti-

30.

225552



dades equivalentes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno, 1-amino-3-metil-benceno, 1-amino-3-metoxi-benceno, 1-amino-2-metoxi-5-acetaminobenceno, o 1-amino-3-clorobenceno.

EJEMPLO 3.

5. 10 partes de 2-amino-tiazol son diazotadas de modo usual y copuladas en solución ácida con 14.3 partes de 1-amino-naftalina. 2.5 partes del colorante violeta azulado precipitado son metiladas, tal como se describe en el ejemplo 1, con 5 partes de sulfato de dimetilo en presencia de 0.8 partes de óxido de magnesio en 150 partes de clorobenceno. Así se llega a un colorante fácilmente soluble en agua, que tiñe de pardo rojizo las fibras de poliacrilonitrilo, con amplio agotamiento del baño acético. El color de la solución del colorante en ácido sulfúrico concentrado es violeta. Se obtiene productos con
10. propiedades similares por copulación del 2-amino-tiazol diazotado con 14.3 partes de 2-aminonaftalina, 19.0 partes de 1-amino-2-metoxi-naftalina, 24.0 partes de 1-(N-fenil)-amino-naftalina, o 21.8 partes de 1,2,3,4-tetrahidro-3-oxi-7,8-benzoquinolina, en lugar de las 14.3 partes de 1-amino-naftalina, y
15. subsiguiente metilación.
- 20.

EJEMPLO 4.

- 15 partes de 2-amino-benzotiazol son diazotadas del modo descrito en el ejemplo 1 y copuladas en medio acético con 9.4 partes de fenol. En lugar de fenol puede utilizarse, asimismo, 1-oxi-2-metil-benceno, 1-oxi-3-metil-benceno o 1-oxi-3-metoxi-benceno, obteniéndose productos similares.
- 25.

- El compuesto rojo oscuro obtenido con fenol, es transformado, como se describe en el ejemplo 3, con sulfato de dimetilo, en el colorante hidrosoluble, que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo, de baño acético, con agotamiento casi total
- 30.



2257 14

del mismo, de color anaranjado con eminentes propiedades. El color de disolución del colorante en agua es rojo oscuro, en ácido sulfúrico concentrado es rojo carmín.

5. Se llega a productos hidrosolubles similares, por tratamiento del azocolorante con cloruro de metilo, yoduro de etilo, metiléster p-toluensulfónico, etiléster p-toluensulfónico, n-butiléster p-toluensulfónico, omega-cloroetiléster p-toluensulfónico, así como con bromuro de bencilo.

EJEMPLO 5.

10. De modo usual se diazota 11.4 partes de 2-amino-4-metiltiazol con 6.9 partes de nitrito sódico y se copula con 16.4 partes de N,N-diethylaminobenceno. Seguidamente se etila a la temperatura de reflujo del disolvente, 2.7 partes del azocolorante seco en 100 partes de clorobenceno, con 3 partes de sulfato de dietilo. Después del enfriamiento de la masa reaccional se filtra el producto de reacción y se lo recoge en 200 partes de agua caliente, luego se filtra la solución azul y se precipita con sal común. El colorante se disuelve en agua dando color azul oscuro, en ácido sulfúrico concentrado da color verde amarillento.
- 15.
- 20.

25. De baño acético tinte, con completo agotamiento del mismo, las fibras de poliacrilonitrilo en tonos de un violeta azulado de eminentes solidez. Se llega a colorantes hidrosolubles con propiedades parecidas por empleo de las cantidades equivalentes de 2-amino-4-metoxitiazol (13.0 partes), 2-amino-4-acetil-tiazol (14.2 partes), 2-amino-4-n-butil-tiazol (15.6 partes), 2-amino-4-fenil-tiazol (17.6 partes), 2-amino-4,5-dimetil-tiazol (12.8 partes), 2-amino-4-metil-5-etil-tiazol (14.2 partes), 2-amino-4-etil-5-metil-tiazol (14.2 partes), 2-amino-4-metil-5,beta-oxetil-tiazol (15.8 partes) o 2-amino-
- 30.



352

-4,5-difenil-tiazol (25.2 partes).

EJEMPLO 6.

5. Se diazota 8.2 partes de 2-amino-5-metil-benzotiazol con 3.5 partes de nitrito sódico, tal como se describe en el ejemplo 1, se copula en solución ácida con 7.5 partes de 1-amino-3-metoxi-4-metil-benceno y se elabora como en el ejemplo 1. 3.1 partes del colorante así obtenido, son metiladas como en el ejemplo 2, con 5.5 partes de sulfato de dimetilo en presencia de 0.3 parte de óxido de magnesio en 150 partes de clorobenceno. La purificación del producto tiene lugar tal como se describe en el ejemplo 2. El colorante así obtenido, tiene el Orlon en tonos rojoparduscos.

EJEMPLO 7.

15. 11.3 partes de metosulfato de 1-metil-2-amino-tiazolio son diazotadas de modo análogo al descrito en el ejemplo 1, en ácido acético al 60%, con 3,5 partes de nitrito sódico y copuladas con una solución acética de 7.9 partes de 1-oxi-naftalina en ácido acético glacial. Después de adición de algo de agua y carbonato sódico se precipita el colorante hidrosoluble. Para la purificación ulterior, éste es disuelto en agua caliente, filtrado y precipitado con sal común. En lugar de las 7.9 partes de 1-oxinaftalina se puede aplicar, asimismo, 7.9 partes de 2-oxi-naftalina, 15.5 partes de 2-oxinaftalina-6-sulfo-(N-metil-N-beta-oxi-etil)-amida, o 14.5 partes de 2-oxinaftalin-3-carboxilaniilo, llegando de esta manera a productos similares, que tiñen el Orlon en tonos rojoparduscos de excelentes solidez.

EJEMPLO 8.

30. Se diazota 9.7 partes de bromuro de 1-metil-2-amino-tiazolio tal como se describe en el ejemplo 7, con 3.5 partes



22551 21.01

- de nitrito sódico y se copula seguidamente con 5.9 partes de 1-oxi-4-metil-benceno que ha sido disuelto en 50 partes de ácido acético. Por adición de agua y carbonato sódico, se precipita el producto hidrosoluble. Se filtra, disuelve en 200 partes de agua caliente, aclara con un poco de carbón y precipita con sal común. De baño acético el colorante tiñe al Orlon de rojopardusco. Se obtiene compuestos similares en sus propiedades por empleo de 9 partes de 1-oxi-4-amil-benceno, 10.1 partes de p-oxi-difenilmetano, o 7,7 partes de 1,3-diceto-5,5-dimetil-ciclohexano, en vez de las 5.9 partes de 1-oxi-4-metilbenceno.

EJEMPLO 9.

- 15 partes de 2-amino-benzotiazol son diazotadas tal como se ha descrito en el ejemplo 1 y seguidamente se las copula con 9.6 partes de 3-metil-5-pirazolona en solución acética. El producto difícilmente soluble es metilado, como en el ejemplo 2, con sulfato de dimetilo en presencia de óxido de magnesio, en el colorante hidrosoluble. El compuesto precipitado con sal común, es purificado del modo usual. Si en vez de la 3-metil-5-pirazolona se utiliza las cantidades equivalentes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona (5.4 partes), ácido barbitúrico (7 partes) o anilida de ácido acetoacético (9.7 partes), se llega a colorantes de propiedades similares y matices amarillos.

25. EJEMPLO 10.

Para teñir fibras de poliacrilonitrilo con los azocolorantes hidrosolubles obtenidos según los ejemplos anteriores, se procede de la manera siguiente:

30. 0.5 parte del colorante obtenido según el ejemplo 1 es amasada con 0.5 parte de ácido acético al 80% y disuelta por



225552

- adición de 4000 partes de agua caliente. Se adiciona otra vez 1 parte de ácido acético al 80%, 2 partes de acetato sódico y 4 partes de un medio de condensación de alcohol oleico y 15 moles de óxido de etileno y se introduce 100 partes de fibras de poliacrilonitrilo. El baño es calentado a 90° dentro de 30 minutos, se mantiene durante 10 minutos a esta temperatura y seguidamente se tiñe hirviendo durante una hora. Al efecto el baño tintóreo es agotado casi por completo. El material tintóreo, así tratado, es enjabonado seguidamente durante 15 minutos a 80° en 5000 partes de agua bajo adición de un producto de condensación de ácido graso sulfonado, enjuagado y secado. La fibra de poliacrilonitrilo ha quedado teñida en puros tonos azules de excelente solidez a lavado y luz.
- 5.
- 10.

- La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.
- 15.
- 20.

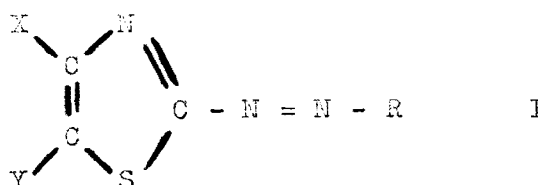
225552



N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 13 760 del 15 de Diciembre de 1954.

- 1. Procedimiento para la preparación de sales colorantes hidrosolubles de monozocolorantes, en las cuales el azocolorante forma el catión, caracterizado porque se convierte monozocolorantes libres de grupos de poder hidrodisolvente de disociación ácida de fórmula general



en la cual significan

- 10. X e Y hidrógeno o radicales orgánicos, que pueden ser unidos, juntamente con sus átomos de carbono de enlace, formando anillos, y
- R el radical de un componente de copulación, por la acción de medios de alquilación apropiados, en sales colorantes.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata monozocolorantes de fórmula general I, derivados de un 2-amino-4,5-arilo-tiazolcompuesto.

- 20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se trata azocolorantes de fórmula general I, que contienen un azocomponente copulado en posición para

225552



con respecto a un grupo hidroxilo o amino.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trata azocolorantes de fórmula general I que contienen un azocomponente copulado en posición para con respecto a un grupo amino terciario.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se prepara sales colorantes hidrosolubles de monoazocolorantes que no contienen grupos de poder hidrodisolvente de disociación ácida, de fórmula I, diazotando un aminotiazolcompuesto 2-primario transpuesto con medios de alquilación apropiados, copulándolo con un azocomponente.

6. Procedimiento para la preparación de sales colorantes hidrosolubles de monoazocolorantes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 15 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 14 de Diciembre de 1955.

J. R. GRIGY A.G.

p.a.

AGENCIA DE PATENTES

P. R.