

AÑO .....

Expediente núm. ....



244411

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** ..... INVENCIÓN.

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** ..... INVENCIÓN ..... por ..... 20 ..... años, en España

a favor de

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED., entidad de nacionalidad  
inglesa, ..... domiciliado en Imperial Chemical House,  
~~rehab~~ Millbank, Londres, Inglaterra. .... núm. ....

por:

Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en  
agua".

Nº 10292

Agente

PATENTES DE INVENCION  
=====

I.C.I. Case Nº D.13136.

244411 29



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua".

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad inglesa, residente en  
Imperial Chemical House, Millbank, Londres,  
Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a nuevos tintes azoicos y, más especialmente, a nuevos tintes azoicos insolubles en agua, interesantes para colorear materiales textiles.

Se ha comprobado que algunos tintes azoicos nuevos, insolubles en agua, y que contienen grupos

5.



244411

- sulfonamida o sulfamida, en los que uno o ambos átomos de hidrógeno se han sustituido por grupos cloroalkilo o bromoalkilo, son superiores, -especialmente al aplicarse a materiales textiles de poliamidas- a los tintes azoicos ya conocidos, por tener buenas propiedades de acoplamiento y proporcionar coloraciones de resistencia excepcional elevada a los tratamientos en húmedo. Las coloraciones obtenidas en materiales textiles, tales como los materiales textiles de poliamidas, con tintes dispersos, son en general deficientes en cuanto a la resistencia a los tratamientos en húmedo, pero las coloraciones obtenidas con los nuevos tintes azoicos dispersos, a que este invento se refiere, en materiales textiles constituidos por fibras tales como lana, seda, fibras de proteína regenerada, fibras de poliamidas, o fibras de poliacrilonitrilo, básicamente modificadas, resisten en alto grado los tratamientos en húmedo, no solo por conservar su intensidad de tono, sino también porque acusan muy poca la admisión de los tintes de los materiales textiles adyacentes. Parece probable que esta resistencia se deba, por lo menos en parte, a la reacción química del tinte con el material textil.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- De acuerdo con este invento, se proporcionan nuevos tintes azoicos insolubles en agua, libres de grupos ácido sulfónico, ácido carboxílico y acilsulfamido, y que contienen no más de un grupo hidroxil-fenólico o carbonilo enolizable, y que contienen por lo menos un grupo de la fórmula  $-SO_2NRR'$  cada uno de los cuales está directamente unido a un núcleo arílico distinto, presente en el tinte azoico, en el que R representa un radical
- 25.
- 30.

244411



5. halogenoalkílico o halogenocicloalkílico, R' representa un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburado sustituido o no, o un radical halogenocidoalkílico o halogenoalkílico, o R y R' están unidos entre sí para formar, con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico, que contiene un átomo halógeno.

10. Como ejemplos de radicales halogenoalkílicos o halogenocicloalkílicos representados por R, pueden citarse beta-cloroetilo, beta-bromoetilo, beta-cloropropilo, beta-bromopropilo, gamma-cloro-beta-hidroxi-propilo, gamma-bromo-beta-hidroxi-propilo, beta:gamma-dicloropropilo, beta:gamma-dibromopropilo, 2-cloro-ciclohexilo, gamma-cloroprop-beta-ilo y alfa-clorobut-beta-ilo. Como
15. ejemplos de radicales representados por R', pueden mencionarse beta-cloroetilo, beta-bromoetilo, beta-cloropropilo, beta-bromopropilo, gamma-cloro-beta-hidroxi-propilo, gamma-bromo-beta-hidroxi-propilo-2-clorociclohexilo, metilo, etilo, propilo, alkilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, beta-hidroxietilo, beta-etoxietilo, toliilo,
20. clorofenilo, metoxifenilo y acetilaminofenilo.

25. Como ejemplos de anillos heterocíclicos que contienen uno o más átomos de cloro o bromo y formados por los grupos R, R' y el átomo de nitrógeno, pueden mencionarse: derivados cloro- y bromo- de pirrolidina, alquilpirrolidinas, y piperidina, tal como 3-cloropiperidina.

30. El núcleo arílico presente en el tinte azoico, al que está unido un grupo  $-SO_2NRR'$ , como luego se indicará, puede ser un núcleo bencénico o naftalénico que puede contener otros sustituyentes. Como ejemplos de estos sustituyentes, pueden citarse: alkilo, por



- ejemplo metilo; alkoxi, por ejemplo metoxi; halógeno, por ejemplo cloro o bromo; alkilsulfónico, por ejemplo metilsulfonilo o etilsulfonilo; ciano, trifluorometilo, dialkilamino, por ejemplo dimetilamino o dietilamino, acilamino, por ejemplo acetilamino y carbalcoxi, por ejemplo carbometoxi.
- 5.

- De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento para la obtención de los nuevos tintes azoicos insolubles en agua, como antes se ha indicado, que comprenden el diazotizar una amina aromática o heterocíclica y el acoplar el diazo-compuesto así obtenido con un componente de acoplamiento; la amina aromática o heterocíclica y el componente de acoplamiento se eligen de modo tal que el tinte azoico resultante esté libre de grupos sulfónicos, carboxílicos y acilsulfamida, contenga no más de un grupo hidroxilo fenólico o carbonilo enolizable y contenga por lo menos una vez un grupo de la fórmula  $-SO_2NRR'$ , teniendo R y R' los significados antes indicados, cada uno de cuyos grupos está unido a un núcleo arílico distinto, presente en el tinte azoico.
- 10.
- 15.
- 20.

- El procedimiento de este invento puede aplicarse convenientemente añadiendo nitrito sódico a una solución o suspensión de la amina aromática o heterocíclica en una solución acuosa de un ácido, por ejemplo ácido clorhídrico; añadiendo la solución o suspensión diazoica así obtenida a una solución del componente de acoplamiento en un disolvente adecuado, por ejemplo agua; ajustando el pH de la mezcla para asegurar que el acoplamiento se realiza a un ritmo conveniente, y separando
- 25.
- 30.



244411

por filtración el tinte azoico insoluble en agua, que se precipita. Cuando el acoplamiento se realiza en presencia de un disolvente, por ejemplo acetona, para el tinte azoico insoluble en agua, el tinte se aísla, con preferencia, añadiendo agua hasta que todo el tinte se haya precipitado.

- 5.
- Como ejemplos de aminas aromáticas y heterocíclicas que pueden usarse en el procedimiento a que este invento se refiere, pueden citarse: 2-, 3- o 4-aminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida; 2-, 3- o 4-aminobencenosulfon-N-(beta-bromoetil)amida; 2-aminobencenosulfon-N-(gamma-cloro-prop-beta-il)amida; 2-cloro-4-aminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida; 2-naftilamino-6-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida; 3- o 4-aminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)metilamida; 2-, 3- o 4-aminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)fenilamida; 2-, 3- o 4-aminobencenosulfon-N-(gamma-cloro-beta-hidroxi-propil)fenilamida; 2-, 3- o 4-aminobencenosulfon-N-(2'-clorociclohexil)amida, 2-, 3- o 4-aminobencenosulfon-N-(3'-cloropiperidil)amida; 2:5-dimetoxi-4-aminoazobenceno-3'-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida; anilina; o-, m- o p-toluidina; o-, m- o p-cloroanilina; o-, m, o p-nitroanilina; 3-cloro-4-aminofenilmetil sulfona; o-, m- o p-anisidina; 5-nitro-2-aminotiazol; 6-etoxi-2-aminobenzotiazol; 2-amino-5-nitrobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida; 6-metilsulfonil-2+aminobenzotiazol; m-aminobenzotrifluoruro; 4-aminobenzonitrilo; 2-carbometoxianilina; p-aminoacetanilida; 2:5-dimetoxianilina; alfa- o beta-naftilamina, y 1-naftilamina 4- o 5-sulfon-N-(beta-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



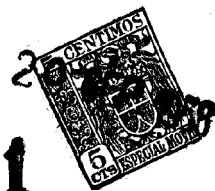
244411

cloroetil)amida.

- Las aminas aromáticas o heterocíclicas usadas en el procedimiento a que este invento se refiere, y que contienen un grupo  $-SO_2NRR'$ , como antes se ha indicado, pueden obtenerse partiendo de la amina correspondiente que contiene un grupo ácido sulfónico, acetilando el grupo amino, convirtiendo el ácido sulfónico en el sulfoncloruro correspondiente, haciendo reaccionar a continuación con una amina de la fórmula:  $-NHRR'$  en la que R y R' tienen los significados antes indicados, y, finalmente, separando por hidrolización el grupo N-acetilo. Como variante, dichas aminas pueden obtenerse partiendo de los ácidos nitro-sulfónicos correspondientes, convirtiéndolos en sulfoncloruros, haciendo reaccionar con una amina de la fórmula:  $-NHRR'$  en la que R y R' tienen los significados anteriores, y reduciendo luego el grupo nitro a un grupo amino.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como ejemplos de componentes de acoplamiento que pueden usarse en el procedimiento de este invento, pueden citarse: fenoles, por ejemplo fenol, p-cresol y p-fenilfenol; naftoles, por ejemplo beta-naftol y 2-naftol-6-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida; arilaminas, por ejemplo N-etil-N-beta-hidroxietilanilina, 3-metil-N:N-di(beta-hidroxietil)anilina, 2-metoxi-5-metil-N:N-di(beta-hidroxietil)anilina, N-beta-hidroxietil-1-naftil-amina, 2-naftilamino-6-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida, N-beta-cianoetil-1-naftilamina, 3-metil-N-(beta-hidroxietil)-N-(beta-cianoetil)anilina, 3-N:N-dietilamino-bencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida, compuestos heterocíclicos que contengan grupos  $CH_2CO$  enolizables por ejemplo 2:4-dihidroxi-
- 20
- 25.
- 30.

244411



quinolina, 3-metil-5-pirazolona, 3-carbetoxi-5-pirazolona, 1- $\sqrt{3}$ '-(beta-cloroetil)aminosulfonil/7fenil-3-metil-5-pirazolona, y otros compuestos que contengan grupos  $\text{CH}_2\text{CO}$  enolizables, por ejemplo acetoacetanilida y

5. 3-acetoacetilamino-bencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida.

Los fenoles y naftoles que contienen un grupo  $-\text{SO}_2\text{NRR}'$ , como a continuación se indica, pueden obtenerse partiendo del ácido fenol- o naftol-sulfónico correspondiente, por tratamiento con cloruro de p-toluenosulfonilo, haciendo reaccionar el derivado O-p-toluenosulfonilo así obtenido, con pentacloruro de fósforo, tratando el sulfon-cloruro así obtenido con una amina de la fórmula:  $-\text{HNRR}'$ , en la que R y R' tienen los significados antes indicados, y a continuación separando por hidrolización el grupo O-p-tolueno sulfonilo.

- 10.

- 15.

Las arilaminas que contienen un grupo  $-\text{SO}_2\text{NRR}'$ , como antes se indica, pueden obtenerse convirtiendo el ácido arilamino-sulfónico correspondiente en sulfoncloruro, y tratando a continuación con una amina de la fórmula  $-\text{HNRR}'$  en la que R y R' tienen los significados antes indicados.

- 20.

Las pirazolonas que contienen un grupo  $-\text{SO}_2\text{NRR}'$  como antes se indica, pueden obtenerse de la amina aromática correspondiente que contenga el grupo  $-\text{SO}_2\text{NRR}'$  por diazotización, reducción a la hidracina, condensando con acetoacetato de etilo, o acetoacetamida, y cerrando el anillo.

- 25.

Las acetoacetarilidas que contienen un grupo  $-\text{SO}_2\text{NRR}'$  como antes se indica, pueden obtenerse de la amina aromática correspondiente que contenga el grupo

- 30.



244411

$-\text{SO}_2\text{NRR}'$  por reacción de la amina aromática con diketona.

- De acuerdo con otra característica de este invento, se describe un procedimiento alternativo para la fabricación de los nuevos tintes azoicos insolubles en agua, tal como antes se define, que comprende el convertir el compuesto azoico correspondiente que contenga uno o más grupos ácido sulfónico, en el sulfoncloruro, y el tratar luego con una amina de la fórmula  $-\text{HNRR}'$  en la que R y R' tienen los significados anteriormente indicados.
- 5.
10. Los compuestos azoicos que contienen uno o más grupos ácido sulfónico, utilizados en este procedimiento alternativo del invento, pueden obtenerse acoplado una amina primaria diazotizada, aromática o heterocíclica, con un componente de acoplamiento; la amina aromática o heterocíclica y el componente de acoplamiento, se eligen de tal modo que el compuesto azoico resultante esté exento de grupos ácido carboxílico y acilsulfonamida, no contenga más de un grupo hidroxilo fenólico o carbonilo enolizable, y contenga por lo menos un grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ , cada uno de los cuales esté directamente unido a un núcleo arílico distinto.
- 15.
- 20.
25. Si se desea, los tintes azoicos insolubles en agua a que este invento se refiere, pueden prepararse in situ en el material textil, tratando éste, separada o simultáneamente con una solución o dispersión acuosa de un componente de acoplamiento y con una solución o dispersión acuosa de una amina aromática o heterocíclica, en combinación con un tratamiento con ácido nitroso acuoso; el componente de acoplamiento y la amina aromática o heterocíclica se eligen de modo tal que el tinte
- 30.



44411

- resultante contenga, por lo menos, un grupo de la fórmula  $-SO_2NRR'$ , como antes se define, no contenga más de un grupo hidroxilo fenólico o carbonilo enolizable y esté exento de grupos ácido sulfónico, ácido carboxílico y acil-sulfamido.
5. Los nuevos tintes azoicos insolubles en agua, como antes se explica, pueden utilizarse para colorear materiales textiles que comprenden fibras animales tales como la lana, la seda y las fibras de proteína regenerada,
10. y fibras artificiales tales como fibras de ésteres de celulosa, por ejemplo acetato secundario de celulosa y fibras de triacetato de celulosa, fibras de poliamida, poliuretano, poliéster, poliacrilonitrilo y poliacrilonitrilo modificado, tratando los materiales textiles con
15. dispersiones acuosas de los tintes. Las dispersiones acuosas de los tintes, pueden obtenerse por métodos conocidos y descritos para los tintes dispersos en general, por ejemplo por molturación con ayuda de agentes de dispersión, tal como la sal sódica de productos de
20. condensación de formaldehído naftalénico sulfonado, con o sin adición de coloides protectores, por ejemplo dextrina. Los tintes, si se desea, pueden convertirse en una forma pulverulenta dispersable. Al baño de
25. teñido pueden añadirse sustancias conocidas para favorecer o mejorar la tinción, por ejemplo los agentes de dispersión y los coloides protectores antes indicados, así como electrolitos.
30. Los tintes pueden aplicarse a los materiales textiles a una temperatura igual o próxima al punto de ebullición del baño de teñido, con preferencia a una

244411



temperatura comprendida entre 75° y 100°C. o si sedesea, una temperatura superior, por ejemplo entre 100° y 130°C. puede usarse a presión superior a la atmosférica. Los materiales textiles que no sean estables a temperaturas superiores a 90°C., por ejemplo el acetato secundario de celulosa se tiñen, con preferencia, a temperaturas comprendidas entre 60° y 85°C.

5. En el teñido de materiales textiles de triacetato de celulosa o poliesteres, con los tintes a que este invento se refiere a veces resulta ventajoso utilizar un agente de expansión o dilatación u otro material "portador", por ejemplo difenilo, dicloro benceno, o tricloroetileno.

10. Los tintes nuevos insolubles en el agua, pueden aplicarse también a materiales textiles en forma de una pasta densa de estampado, que contenga una dispersión fina del tinte. La pasta de estampado puede espesarse o hacerse densa con cualquier de los agentes corrientes de espesamiento aglutinación, por ejemplo con metilcelulosa, fécula o almidón, goma de garrofas, "goma cristal Nafka" o alginato sódico, y puede contener los auxiliares corrientes para las pastas de estampado, tales como urea, tiourea o tiodiglicol, auxiliares para la aplicación de tintes dispersados, tales como alcohol metílico, meta-nitrobenceno-sulfonato de sodio, o emulsiones acuosas de aceites sulfonados, agentes de dilatación o "portadores" de teñido tal como el difenilo.

15. La pasta de estampación puede aplicarse convenientemente a los materiales textiles, mediante almohadillas, rociado, estarcidores, patrones o rodillos, con preferencia secando los materiales estampados y, si se desea,

20. 25. 30.

29



244411

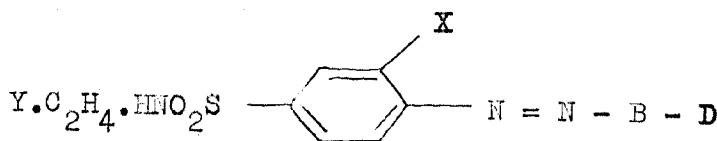
sometiéndolos a la acción del vapor a presión superior a la atmosférica, cuando se precisa una temperatura superior a 100°C, con preferencia entre 110°C y 130°C.

5. Si se desea, los tintes azoicos insolubles en agua, que acaban de definirse, pueden aplicarse a materiales textiles artificiales, en combinación con un tratamiento con una amina, un fenol o un tiofenol, que puede aplicarse al material textil antes de la aplicación del tinte, simultáneamente con ella o después de la misma.

10. Al utilizarse con materiales textiles que contengan fibras de lana, seda o de proteína regenerada, o fibras artificiales por ejemplo de poliamida, o fibras de poliacrilonitrilo básicamente modificado, los nuevos tintes azoicos insolubles en agua, como acaban de definirse, proporcionan coloraciones que se distinguen por su elevada resistencia a los tratamientos en húmedo.

15. Una clase preferida de los nuevos tintes azoicos insolubles en agua, según lo antes descrito, son los tintes azoicos que contienen un grupo sulfon-N-(beta-cloroetil) amida, o un grupo sulfon-N-(beta-bromoetil)amida, unido a un núcleo arílico presente en los tintes azoicos.

20. Como ejemplos de esta clase preferida de los nuevos tintes azoicos insolubles en agua, según la definición anterior, pueden citarse los tintes de la fórmula





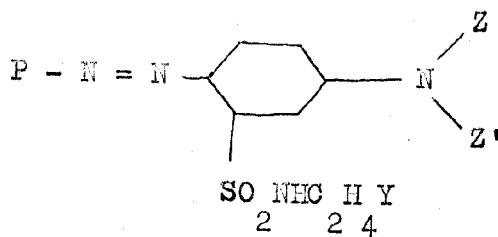
244411

en la que B representa el residuo de un núcleo bencénico o naftalénico, sustituido o nó; D representa un grupo amino, sustituido o no; X representa un átomo de hidrógeno o halógeno e Y representa un átomo de cloro o de bromo.

5. Como ejemplos de los sustituyentes que pueden hallarse presentes en el núcleo bencénico o naftalénico representado por B pueden mencionarse: alkilo, tal como metilo, trifluorometilo; alkoxi, tal como metoxi; halógenos, tal como cloro y bromo y acidilamino, tal como acetilamino.
10. Como ejemplos de los grupos amino sustituidos, representado por D pueden mencionarse metilamino, etilamino, beta-hidroxi-etilamino, beta-cianoetilamino, dimetilamino, dietilamino, di(beta-hidroxi-etil)amino, metil-beta-hidroxi-etilamino, etil-beta-hidroxi-alkilamino, beta-cianoetil-beta-hidroxi-etilamino, beta-ciano-beta-metoxi-etilamino, etil-beta:gamma-hidroxi-propilamino y butil-beta-hidroxi-etilamino, y como ejemplos de átomos halógenos representados por X pueden mencionarse el cloro y el bromo.
15. Cuando se aplican a materiales textiles, los tintes de esta fórmula proporcionan tonos de naranja a violeta, no son fototrópicos y poseen una excelente resistencia a la luz y a los tratamientos en húmedo.  
Como ulteriores ejemplos de la clase preferida de tintes azoicos insolubles en agua, según lo antes definido, pueden mencionarse los tintes de la fórmula
- 20.
- 25.



244411

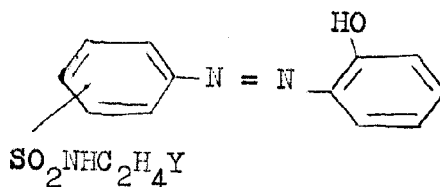


- en la que P representa un núcleo arílico o heterocíclico, sustituido o no, Y representa un átomo de cloro o de bromo y Z y Z' representan radicales alquílicos sustituidos o no, que pueden ser iguales o distintos.
5. Como ejemplos de los núcleos arílicos o heterocíclicos, sustituidos o no, representados por P, pueden mencionarse p-nitrofenilo, 2-cloro-4-nitrofenilo, p-sulfonamidofenilo, 2-cloro-4-etilsulfonilfenilo, 4-ciano-2-trifluorometilfenilo, 2-ciano-4-nitro-fenilo, 4-nitro-2-trifluorometilfenilo, 2-cloro-4-beta-hidroxietilsulfonilfenilo, 5-nitrotiazol-2-ilo, 6-nitrobenzotiazol-2-ilo, y 6-metil-sulfonilbenzotiazol-2-ilo.
10. Como ejemplos de radicales alquílicos, sustituidos o no, representados por Z y Z', pueden mencionarse metilo, etilo, butilo, beta-hidroxietilo, beta-cianoetilo y beta-metoxietilo.
15. Al aplicarse a materiales textiles artificiales constituidos por fibras de poliamidas, los tintes de la fórmula anterior dan tonos de naranja a azul, de excelente resistencia a los tratamientos en húmedo.
20. Como nuevos ejemplos de la clase preferida de los nuevos tintes azoicos insolubles en agua, según la definición anterior, pueden mencionarse los tintes de la
- 30.



fórmula

244411



5. en la que Y representa un átomo de cloro o de bromo, y los anillos bencénicos pueden llevar sustituyentes.

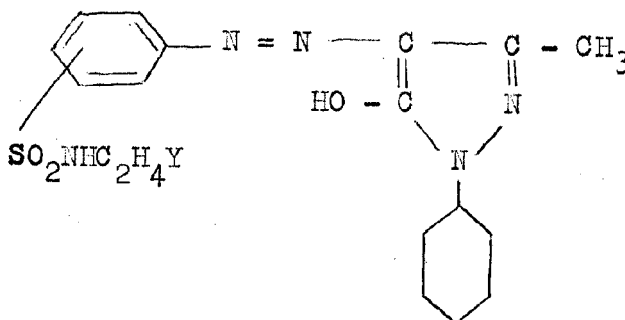
Como ejemplos de tales sustituyentes, pueden citarse los halógenos tales como el cloro y el bromo, los alquilos, tales como el metilo y el butilo terciario,

10. los alkóxidos tales como el metoxi, y los arilos, por ejemplo el fenilo.

Al aplicarse a fibras textiles artificiales, los tintes de la fórmula anterior proporcionan coloraciones amarillas no-fototrópicas y de resistencia excelente a los tratamientos en húmedo y a la luz.

- 15.

Como ulteriores ejemplos de la clase preferida de los nuevos tintes azoicos insolubles en agua, según lo antes definido, pueden mencionarse los tintes de la fórmula



- 20.



244411

en la que Y representa un átomo de cloro o de bromo, y los anillos bencénicos pueden contener sustituyentes.

Como ejemplos de estos sustituyentes, pueden mencionarse los halógenos, tales como el cloro o el

5. bromo; los alquilo, tales como el metilo, los alcoxidos tales como el metoxi; el trifluoro-metilo, los sulfamidos sustituidos, tales como sulfon-(beta-hidroxi-etil)amido y los acidilaminos, tales como acetilamino, pero se prefiere que el anillo bencénico esté sustituido con
10. un grupo alquilo o un átomo halógeno en la posición 2',

Al aplicarse a materiales textiles artificiales, los tintes de la fórmula anterior proporcionan tonos amarillo verdoso, de excelente resistencia a los tratamientos en húmedo y a la luz.

15. Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes son ponderales.

EjemPlo 1.

20. Se añade gradualmente una solución de 6,9 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua, a una solución de 27,1 partes de cloruro de 4-aminobenceno-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida en una mezcla de 400 partes de agua y 15 partes de una solución acuosa al 36% de ácido clorhídrico, a una temperatura comprendida
25. entre 15° y 20°C. La solución así obtenida, se añade durante 20 minutos a una solución de 16,5 partes de N-etil-N-beta-hidroxi-etilanilina en una mezcla de 200 partes de agua y 11,2 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico, a una temperatura comprendida entre
30. 0° y 5°C. Después de agitar la mezcla durante 2 horas,



244411

5. se neutraliza para el Rojo Congo, añadiendo 55 partes de una solución acuosa al 30% de acetato sódico, lentamente durante 30 minutos. Después de 5 minutos se separa por filtración 4-(beta-cloroetil)aminosulfonil-4'-N-etil-N-(beta-hidroxi-etil)aminobenceno, que se lava y se seca.

10. Se dispersa en 20 partes de agua, una parte del producto así obtenido, desmemuzando en presencia de una sal sódica de un producto de condensación de naftaleno formaldehído sulfonado, y la dispersión así obtenida se añade a 4.000 partes de agua que contengan 4 partes de un condensado de óxido de etileno con un alcohol graso. En el baño de teñido así obtenido, se colocan 100 partes de material textil de poliamida, y luego se calienta el

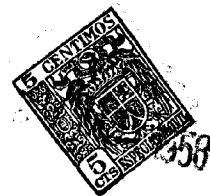
15. baño de teñido a 95°C. y se mantiene durante 60 minutos a esta temperatura. La tela de nylon se enjuaga luego en agua, se sumerge durante 30 minutos en una solución acuosa que contenga 0,2 % de carbonato sódico y 0,1% de un condensado de óxido de etileno con un fenol alquílico,

20. y se enjuaga nuevamente con agua, secando a continuación. El material textil de poliamida queda teñido en tono naranja de muy buena resistencia al lavado.

25. Si el material textil de poliamida se sustituye por 100 partes de acetato secundario de celulosa, y el baño de teñido se calienta a 85°C. durante 60 minutos, el acetato de celulosa se tiñe en color naranja.

EJEMPLO 2.

30. Las 16,5 partes de N-etil-N-beta-hidroxi-etil-anilina, usadas en el ejemplo 1, se sustituyen por 19,5 partes de N:N-di-(beta-hidroxi-etil)-m-toluidina. Se obtiene



244411

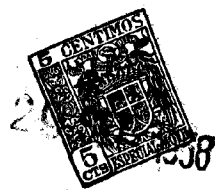
5. 4-(beta-cloroetil)aminosulfonil-2'-metil-4'-N:N-di(beta-hidroxietyl)aminoazobenceno, que tinte el acetato secundario de celulosa en tonos naranja, y los materiales textiles de poliamida en tonos anaranjados, de buena resistencia al lavado.

El grado de fijación del tinte en el nylon teñido, se determina como sigue:

10. El material textil de poliamida teñido, se extrae o decolora con n-propanol a 85°C., hasta que no se retira más tinte del nylon, por el ulterior tratamiento con n-propanol. La cantidad de tinte que permanece en el material textil de poliamida, se encuentra por disolución del material textil de poliamida en o-clorofenol, y determinando el tinte colorimétricamente. La comparación con la cantidad de tinte encontrada por el mismo procedimiento en un peso idéntico de material textil de poliamida análogamente teñido, antes de la extracción con n-propanol dá el grado de fijación, de 69%.

20. En un ensayo análogo en material textil de poliamida teñido con 4-(beta-hidroxietyl)-aminosulfonil-2'-metil-4'-N:N-di(beta-hidroxietyl)aminobenceno, se extrajo la totalidad del tinte, por el n-propanol, a 85°C.

25. La tabla siguiente contiene nuevos ejemplos de tintes preparados por interacción de 4-aminobenceno-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida diazotizada con componentes de acoplamiento de arilamina, de acuerdo con el método del ejemplo 1.



244411

<u>EJEMPLO</u>	<u>Componente de acoplamiento</u>	<u>Color en material textil de poliamida</u>
	3 N:N-di-(2'-hidroxietil)amino-2-metoxi-5-metilbenceno	Naranja-rojizo
	4 N-2-hidroxietil-N-2'-aminoetil-anilina	Amarillo-rojizo
5.	5 N-2-hidroxietil-N-2'-cianoetil-m-toluidina	Naranja-amarillento
	6 N-2-hidroxietil-alfa-naftilamina	Rojo
	7 N-beta-hidroxietil-2-naftilamina	Rojo-brillante
	8 N:N-di(beta-hidroxietil)anilina	Naranja
10.	9 N-beta-hidroxietil-N-beta-ciano-etilanilina	Amarillo-rojizo
	10 3-N:N-dietilaminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida	Naranja
	11 2-naftilamino-6-sulfamida	Naranja
	12 2-naftilamino-6-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida	Naranja
15.	13 3-hidroxi-1:2:3:4-tetrahidro-7:8-1':2'-benzoquinolina	Rubina
	14 2-N:N-di(beta-hidroxietil)amino-4-acetilaminoanisol	Rojo
	15 1-N-beta-hidroxietilamino-5:8-dicloronaftaleno	Rojo
20.	16 1-N-beta-hidroxietilamino-4-cloronaftaleno	Rosado
	17 2-etoxi-1-naftilamina	Rojo-azulado
	18 5:6:7:8-tetrahidro-1-N:N-di(beta-hidroxietil)naftilamina	Naranja

25. La fijación en el material textil de poliamida, era del 74% en el ejemplo 5, y de 70% en el caso del ejemplo 6.

EJEMPLO 19.

30. Se disuelven 30,55 partes de cloruro de 4-cloro-3-aminobencenosulfon-N-beta-cloroetilamida, calentando, en una mezcla de 200 partes de ácido acético y 15 partes



- de una solución acuosa al 36% de ácido clorhídrico, y la solución se enfría a una temperatura comprendida entre 15° y 20°C. A la suspensión así obtenida, se añade, en 10 minutos, una solución de 6,9 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua. A continuación se añaden 200 partes de agua, y la suspensión resultante de compuesto de diazonio, se añade en 20 minutos a una solución de 19,5 partes de N:N-di(beta-hidroxietyl)-m-toluidina en una mezcla de 180 partes de agua y 18 partes de una solución acuosa al 36% de ácido clorhídrico, a una temperatura comprendida entre 0° y 5°C. La mezcla se agita durante 30 minutos, se neutraliza para el Rojo Congo, añadiendo lentamente 70 partes de una solución acuosa al 30% de acetato sódico, y luego se agita durante otros 5 minutos.
5. El 2-cloro-4-(beta-cloroetyl)aminosulfonil-2'-metil-4'-N:N-di(beta-hidroxietyl)aminoazobenceno así obtenido, se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Dispersado en medio acuoso, tinte el acetato secundario de celulosa en tonos amarillo rojizos, y los materiales textiles de poliamida en tonos escarlata de muy buena resistencia al lavado.
10. La fijación del tinte en el nylon teñido, es de 69%.
15. EJEMPLO 20.
20. Se añade gradualmente una solución de 6,9 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua, a una solución a 10°C. de 27,1 partes de cloruro de 3-amino-bencenosulfon-N-(beta-cloroetyl)amida, en una mezcla de 480 partes de agua y 15 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 36%. La solución así obtenida, se añade durante 10

25. La fijación del tinte en el nylon teñido, es de 69%.
30. EJEMPLO 20.
- Se añade gradualmente una solución de 6,9 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua, a una solución a 10°C. de 27,1 partes de cloruro de 3-amino-bencenosulfon-N-(beta-cloroetyl)amida, en una mezcla de 480 partes de agua y 15 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 36%. La solución así obtenida, se añade durante 10

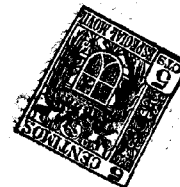


244411

5. minutos, a una solución de 10,9 partes de p-cresol, y 10,8 partes de carbonato sódico, en una mezcla de 240 partes de agua y 8 partes de una solución acuosa al 32% de hidróxido sódico, a 0°C. Se separa por filtración el 3-(beta-cloroetil)aminosulfonil-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno, se lava con agua y se seca. Al dispersarse en medio acuoso tinte los materiales textiles de poliamida en tonos amarillos de buena resistencia al lavado.

10. La tabla siguiente indica los tonos en los materiales textiles de poliamida, de los tintes obtenidos acoplado análogamente 3-aminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida diazotizada con los componentes de acoplamiento indicados en la segunda columna de la tabla.

<u>EJEMPLO.</u>	<u>Componente de acoplamiento</u>	<u>Color en material textil de poliamida</u>
15.	21 <u>m</u> -metoxifenol	Amarillo-rojizo
	22 <u>p</u> -metoxifenol	Naranja
	23 3-metil-5-pirazolona	Amarillo
	24 3-carbetoxi-5-pirazolona	Amarillo
20.	25 1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Amarillo
	26 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona	Amarillo
	27 1-(2'-tolil)-3-metil-5-pirazolona	Amarillo
	28 1-( <u>m</u> -trifluorometilfenil)-3-metil-5-pirazolona	Amarillo
25.	29 1- <u>3'</u> -(N-metil-N-beta-hidroxiethylsulfonamido)fenil-3-metil-5-pirazolona	Amarillo
	30. 1-(6'-cloro-2'-tolil)-3-metil-5-pirazolona	Amarillo-rojizo
	31 acetoacet- <u>m</u> -4-xilidida	Amarillo-verdoso



44411

EJEMPLO 32.

Las 10,9 partes de p-cresol usadas en el ejemplo 20, se sustituyen por 16,1 partes de 2:4-dihidroxiquinolina. Se obtiene un tinte que tinte los materiales textiles de poliamida en tonos amarillo verdoso de buena resistencia al lavado.

5.

EJEMPLO 33.

Se diazotizan 27,1 partes de cloruro de 3-aminobencenosulfon-N-(betacloroetil)amida, como en el ejemplo 20, y la solución resultante se añade durante 10 minutos a una solución de 15,3 partes de 2:5-dimetoxianilina en una mezcla de 200 partes de agua y 10 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 36% a una temperatura comprendida entre 0° y 5°C. Después de 12 horas, se separa por filtración el producto insoluble, y luego se agita en una mezcla de 1.200 partes de agua y 25 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 36%. A continuación se añade una solución de 6,9 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua, a 10°C., y la mezcla se agita durante 4 horas. La mezcla así obtenida se añade a una solución de 9,4 partes de fenol y 16 partes de carbonato sódico en una mezcla de 400 partes de agua y 8 partes de solución acuosa al 32% de una solución de hidróxido sódico a una temperatura comprendida entre 0° y 5°C. El compuesto disazoico así obtenido se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Cuando se dispersa en medio acuoso, tinte los materiales textiles de poliamida en tonos naranja de buena resistencia al lavado.

10.

15.

20.

25.



244411

EJEMPLO 34.

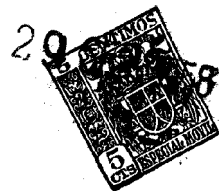
5. Se diazotizan 27,1 partes de cloruro de 3-aminobenceno-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida, de acuerdo con el método del ejemplo 20 y la solución resultante se añade durante 10 minutos a una solución de 18,1 partes de N:N-di(beta-hidroxi-etil)anilina en una mezcla de 200 partes de agua y 10 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 36%, a una temperatura comprendida entre 0° y 5°C. La mezcla se neutraliza para el Rojo Congo,
10. por la adición de 50 partes de una solución acuosa de acetato sódico y después de 12 horas se filtra el tinte resultante, se lava con agua y se seca. Dispersado en medio acuoso, tinte los materiales textiles de poliamida en tonos naranja de buena resistencia al lavado.

15. EJEMPLO 35.

- Las 18,1 partes de N:N-di(beta-hidroxi-etil)anilina, usadas en el ejemplo 34 se substituyen por 19,5 partes de N:N-di(beta-hidroxi-etil)m-toluidina. Se obtiene
20. 3-(beta-cloroetil)aminosulfonil-2'-metil-4'-N:N-di(beta-hidroxi-etil)aminobenceno, que tinte los materiales textiles de poliamidas en colores naranja de buena resistencia al lavado.

EJEMPLO 36.

- De acuerdo con el método del ejemplo 1, se
25. diazotizan 27,1 partes de cloruro de 4-aminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida y la solución resultante se añade durante 20 minutos a una solución de 19,9 partes de
30. N-beta-cianoetil-alfa-naftilamina en 800 partes de acetona, a una temperatura comprendida entre 0°C. y 5°C. La mezcla se agita durante 90 minutos y luego se neutraliza para



244411

- el Rojo Congo, añadiendo lentamente 25 partes de una solución acuosa de acetato sódico al 30%. El tinte se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Dispersado en medio acuoso, tiñe el rayón de acetato de celulosa en tonos naranja y los materiales textiles de poliamida, en tonos escarlata de muy buena resistencia al lavado. La fijación del tinte en el material textil de celulosa tejido, es de 68%.
- 5.

EJEMPLO 37.

10. Se añade una solución de 6,9 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua, a una solución de 27,1 partes de cloruro de 2-aminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida en una mezcla de 130 partes de ácido acético y 4 partes de una solución acuosa al 36% de ácido clorhídrico, a una temperatura comprendida entre 10° y 15°C. La solución se agita durante 15 minutos y luego se añade, durante 20 minutos, a una solución de 19,5 partes de N:N-di(beta-hidroxi-etil)-m-toluidina en una mezcla de 200 partes de agua y 12 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 36%, a una temperatura comprendida entre 0° y 5°C. La mezcla se agita durante 2 horas y luego se neutraliza para el Rojo Congo, añadiendo lentamente 40 partes de una solución acuosa al 30% de acetato sódico. El tinte se separa por filtración, se lava y se seca.
- 15.
20. Dispersado en medio acuoso, tiñe los materiales textiles de poliamida en tonos naranja de excelente resistencia al lavado, y la lana en tonos anaranjados de buena resistencia al lavado y al restregado.
- 25.

EJEMPLO 38.

30. Las 27,1 partes de cloruro de 2-aminobenceno

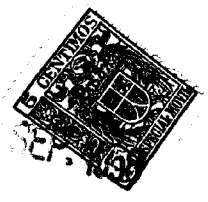
244411



5. sulfon-N-(beta-cloroetil)amida empleadas en el ejemplo 14 se sustituyen por 28,5 partes de cloruro de 2-aminobencenosulfon-N-(gamma-cloroprop-2'il)amida. Se obtiene un tinte que tife los materiales textiles de apoliamida en tonos naranja de muy buena resistencia al lavado, y la lana en tonos anaranjados de buena resistencia al lavado y al restregado.

EJEMPLO 39.

10. Durante 5 minutos se añade una solución de 6,9 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua, a una solución de 30,1 partes de cloruro de 4-aminobencenosulfon-N-(gamma-cloro-beta-hidroxipropil)amida en una mezcla de 375 partes de agua y 15 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 36%, a una temperatura
15. comprendida entre 5° y 10°C. La solución así obtenida se añade durante 20 minutos a una solución de 19,5 partes de N:N-di-(beta-hidroxietil)-m-toluidina en 250 partes de agua y 15 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 36% a una temperatura comprendida entre 0°
20. y 5°C. Después de agitar la mezcla durante 2 horas, se neutraliza para el Rojo Congo, añadiendo 62,5 partes de una solución acuosa de acetato sódico al 30%, lentamente y durante 30 minutos. El producto insoluble se separa por filtración, se agita durante 30 minutos en
25. 400 partes de agua que se haya convertido en alcalina para el tornasol, por la adición de carbonato sódico, se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Se obtiene 4-(gamma-cloro-beta-hidroxipropil)aminosulfon-2'-metil-4'-N:N-di(beta-hidroxietil)amino-benceno que
30. tiene buenas propiedades de acumulación sobre materiales



244411

textiles de poliamida, dando tonos naranja de buena resistencia al lavado.

EJEMPLO 40.

- Como en el ejemplo 39, se diazotizan 30,1 partes
5. de cloruro de 4-aminobencenosulfon-N-(gamma-cloro-beta-hidroxi-propil)amida y la solución así obtenida se añade durante 20 minutos a una solución de 10,8 partes de p-cresol en una mezcla de 300 partes de agua, 50 partes de una solución acuosa 2N de hidróxido sódico y 75
10. partes de una solución acuosa 2N de carbonato sódico, a una temperatura comprendida entre 5°C y 10°C. La mezcla se agita durante 1 hora y el producto insoluble se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Se obtiene 4-(gamma-cloro-beta-hidroxi-propil)amino-
15. sulfon-2'-hidroxi-5-metilazobenceno que tiñe los materiales textiles de poliamida en tonos amarillos de buena resistencia al lavado.

EJEMPLO 41.

- Se añade gradualmente una solución de 6,9
20. partes de nitrito sódico en 50 partes de agua a una suspensión de 26,9 partes de 4-amino-3-clorobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida en una mezcla de 400 partes de agua y 25 partes de una solución acuosa al 36% de ácido clorhídrico, a una temperatura comprendida
25. entre 5° y 10°C. La suspensión así obtenida se añade luego, durante 20 minutos, a una solución de 19,6 partes de N-beta-cianoetil-alfa-naftilamina en una mezcla de 512 partes de acetona y 12 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 36%, a una temperatura comprendida
30. entre 0° y 5°C. La mezcla se agita durante 135



244411

5. minutos, se añaden 68 partes de una solución acuosa de acetato sódico al 30%, la mezcla se agita luego durante otras 16 horas, y se añaden 6 partes de la solución de acetato sódico. El tinte precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Dispersado en medio acuoso, tiñe los materiales textiles de poliamida en tonos rojos, que poseen excelente resistencia al lavado.

10. La tabla siguiente indica el color en los materiales textiles de poliamida, de los tintes obtenidos acoplado análogamente 4-amino-3-clorobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida diazotizada, con los componentes de acoplamiento especificados en la segunda columna de la tabla.

EJEMPLO.4	Componente de acoplamiento	Color en material textil de poliamida
15.	42 N:N-di(beta-hidroxietil)residina	Rojo
	43 N-beta-hidroxietil-N-beta-cianoetil-anilina	Naranja
	44 N-n-butyl-N-beta-hidroxietil-n-toluidina	Escarlata
20.	45 N-beta-hidroxietil-alfa-naftilamina	Marrón
	46 N-beta-hidroxietil-N-beta-cianoetil-n-toluidina	Naranja-rojizo
	47 3-N:N-dimetilaminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida	Naranja-rojizo
	48 N-beta-hidroxietil-2-naftilamina	Rojo
25.	49 N:N-di(beta-hidroxietil)anilina	Naranja-rojizo
	50 2-N:N-di(beta-hidroxietil)amino-4-acetilaminoanisol	Rojo-azulado
	51 2-etoxi-1-naftilamina	Violeta-rojizo
	52 4-cloro-1-N-(beta-hidroxietil)-naftilamina	Rojo-azulado

244411<sup>29</sup>



<u>EJEMPLO</u>	<u>Componente de acoplamiento</u>	<u>Color en material textil de poliamida</u>
53	5:6:7:8-tetrahidro-1-N:N-di(beta-hidroxietil)naftilamina	Naranja
54	N-beta-etoxietil-N-beta-cianoetil-m-toluidina	Naranja

La tabla siguiente dá el color sobre materiales textiles de poliamida de otros tintes que se obtienen diazotizando las aminas indicadas en la segunda columna de la tabla, y acoplando los diazocompuestos así obtenidos con los componentes de acoplamiento que figuran en la tercera columna de la tabla. La diazotización de las aminas y el acoplamiento consiguiente con los componentes de acoplamiento, se realizaron por los métodos descritos en los ejemplos anteriores.

<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>	<u>Componente de acoplamiento</u>	<u>Color en material textil de poliamida</u>
55	2-aminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida	3-metil-5-pirazolona	Amarillo
56	2-anisidina-4-sulfon-N-(gamma-cloro-beta-hidroxi-propil)amida	N:N-di(beta-hidroxietil)-m-toluidina	Naranja
57	2-anisidina-4-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida	N-beta-hidroxietil-1-naftilamina	Rojo
58	3-aminobencenosulfon-N-(gamma-cloro-beta-hidroxi-propil)amida	p-cresol	Amarillo-verdoso
59	3-aminobencenosulfon-N-(gamma-cloro-beta-hidroxi-propil)-N-metilamida	3-hidroxi-7:8-benz-1:2:3:4-tetrahidroquinolina	Rojo
60	3-aminobencenosulfon-N-(gamma-cloro-beta-hidroxi-propil)anilida	p-cresol	Amarillo
61	3-aminobencenosulfon-N-(2'-clorociclo-hexil)amida	p-cresol	Amarillo

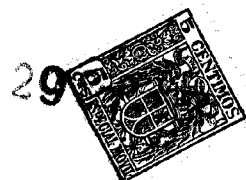
44411



EJEMPLO

	<u>Amina</u>	<u>Componente de acoplamiento</u>	<u>Color material textil de poliamida</u>
62	4-aminobencenosulfon-N-(beta- :gamma-dicloropropil)amida	N:N-di(beta-hidroxi- etil)- <u>m</u> -toluidina	Naranja
63	2-amino-4-trifluorometil- bencenosulfon-N-(beta- cloroetil)amida	N:N-di(beta-hidroxi etil)- <u>m</u> -toluidina	Escarlata
64	2-amino-5-nitrobencenosulfon- N-(beta-cloroetil)amida	N:N-di(beta-hidroxi etil)- <u>m</u> -toluidina	Violeta rojizo
65	4-aminobencenosulfon-N- (gamma-bromo-beta-hidroxi- propil)amida	N:N-di(beta-hidroxi- etil)- <u>m</u> -toluidina	Naranja
66	4-aminobencenosulfon-N-(beta- bromoetil)amida	N:N-di(beta-hidroxi- etil)- <u>m</u> -toluidina	Naranja
67	<u>p</u> -nitroanilina	2-naftol-6-sulfon -N-(beta-cloroetil) amida	Naranja- rojizo
68	<u>p</u> -nitroanilina	2-naftol-6-sulfon -N-(gamma-cloro-beta- -hidroxipropil)amida	Naranja- rojizo
69	<u>p</u> aminobencenosulfonamida	2-naftilamina-6-sulfon -N-(beta-cloroetil) amida	Naranja
70	<u>p</u> -nitroanilina	3-N:N-dietilamino- bencenosulfon-N-(beta -cloroetil)amida	Rojo
71	2-cloro-4-nitroanilina	"	Rojo-azulado
72	<u>p</u> -aminobencenosulfonamida	"	Naranja
73	3-cloro-4-amino-fenilet-il- sulfona	"	Escarlata
74	2-amino-5-ciano-benzotri- fluoruro	"	Rojo
75	2-amino-5-nitro-benzoni trilo	"	Violeta- rojizo
76	2-amino-5-nitro-benzotri- fluoruro	"	Rojo-azulado
77	3-cloro-4-amino-fenil-beta- hidroxi-etilsulfona	"	Escarlata
78	2-amino-5-nitrotiazol	"	Azul

244411



<u>EJEMPLO</u>	<u>Amina</u>	<u>Componente de acoplamiento</u>	<u>Color en material textil de poliamida</u>
79	4-amino-3-nitrotolueno	3-acetoacetilamino-bencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida	Amarillo
80	3-aminobencenosulfon-N-(beta-bromoetil)metilamida	p-cresol	Amarillo
81	2-naftilamino-6-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida	N:N-di-(beta-hidroxi-etil)-m-toluidina	Naranja
82	2-aminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida	N-beta-hidroxi-etil-1-naftilamina	Rojo
83	2-anisidina-4-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida	p-cresol	Amarillo
84	"	metil-2-hidroxi-3-naftoato	Rojo
85	4-aminobencenosulfon-N-(beta-gamma-dicloropropil)amida	p-cresol	Amarillo
86	2-amino-4-trifluorometil-benceno-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida	N-beta-hidroxi-etil-1-naftilamina	Rojo-azulado
87	4-aminobencenosulfon-N-(beta-bromoetil)amida	p-cresol	Amarillo
88	4-aminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida	p-cresol	Amarillo
89	p-aminobencenosulfonamida	2-naftol-6-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida	Naranja
90	4-cloro-2-trifluorometil anilina	2-naftilamino-6-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida	Naranja

La 2-anisidina-4-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida utilizada en los ejemplos anteriores, puede obtenerse tratando acetil-2-anisidina con ácido clorosulfónico y haciendo reaccionar el acetil-2-anisidina-4-sulfoncloruro con beta-cloroetilamina en una solución acuosa de acetona al 10%; la mezcla se mantiene neutra para el tornasol,



44411

5. por la adición de carbonato sódico; luego se separa por filtración la acetil-2-anisidina-4-sulfon-N-(beta-cloroetil) amida que se forma, y se calienta ésta con una solución acuosa al 15% de ácido clorhídrico, a 80°C. La solución se enfría a continuación y el cloruro de 2-anisidina-4-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida que se separa, se filtra y se seca.

10. La 2-amino-4-trifluorometilbencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida usada en los ejemplos anteriores, puede obtenerse haciendo reaccionar 2-nitro-4-trifluorometilclorobenceno, con disulfuro sódico, haciendo pasar cloro por una suspensión acuosa del 2:2'-dinitro-4:4'-di(trifluorometil)difenilsulfuro, así obtenido, haciendo reaccionar el 2-nitro-4-trifluorometilbencenosulfoncloruro, 15. así obtenido, con cloruro de beta-cloroetilamina en medio acuoso en la presencia de carbonato sódico y separando por filtración la 2-nitro-4-trifluorometilbencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida que se forma. Este nitro-compuesto, se reduce luego al compuesto amínico correspondiente, por hidrogenación de una solución etanólica 20. de aquél en presencia de Níckel Raney como catalizador, separando por filtración éste y evaporando el etanol del filtrado y así se obtiene la 2-amino-4-trifluorometilbenceno-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida, en forma de un 25. aceite.

La 2-amino-nitrobencenosulfon-N-(beta-cloroetil) amida, usada en los ejemplos anteriores puede obtenerse del modo siguiente:

30. Una solución de 25 partes de cloruro de beta-cloroetilamina en 50 partes de agua, se añade con



244411

- agitación a una solución de 40 partes de 2-sulfonil-cloruro de 4-nitroacetanilida (que se obtiene haciendo reaccionar ácido 4-nitroacetanilida 2-sulfónico con una mezcla de oxiclорuro de fósforo y pentacloruro de fósforo)
5. en una mezcla de 160 partes de acetona y 40 partes de agua, que se ha enfriado a una temperatura de 10°C. A continuación se añaden, durante 1 hora, 170 partes de una solución acuosa 2N de carbonato sódico, y la mezcla se agita durante otras 20 horas, en cuyo período se evapora la acetona. A continuación se separa por filtración la 2-acetilamino-5-nitrobenzenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida precipitada, se lava con agua y se seca.
10. Una mezcla de 20 partes de este compuesto, 38 partes de agua, 50 partes de acetona y 27 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 36%, se agita a ebullición, bajo un condensador de reflujo, durante 8 horas. A continuación se enfría la solución a 20°C. y se separa por filtración el sólido cristalino amarillo, que se lava con agua y se seca. El producto tiene un punto de fusión de
15. 125°C.
- 20.

La 2-naftol-6-sulfón-N-(beta-cloroetil)amida usada en los ejemplos anteriores, puede obtenerse como sigue:

- Una mezcla de 23 partes de 6-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida del ácido 2-hidroxi-1-naftoico (que se obtiene haciendo reaccionar 6-sulfoncloruro de ácido 2-hidroxi-1-naftoico con beta-cloroetilamina en agua en presencia de carbonato sódico), 54 partes de agua, 38 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 36% y 80 partes de acetona, se agita a ebullición en un
- 25.
- 30.



244411

condensador de reflujo, durante 12 horas. La solución, a continuación se enfría a 20°C. y el sólido cristalino así obtenido se separa por filtración, se lava con agua y se seca. El producto así obtenido tiene un punto de fusión de 137°C.

5.

La 2-naftilamina-6-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida, usada en los ejemplos anteriores puede obtenerse haciendo reaccionar 2-acetilamino-naftaleno-6-sulfon-cloruro con beta-cloroetilamina en agua, en presencia

10.

de carbonato sódico, separando por filtración la 2-acetilaminonaftaleno-6-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida que se precipita, e hidrolizando el grupo N-acetilo, calentando el sólido así obtenido con una solución acuosa de ácido clorhídrico. Al enfriar la solución el producto cristaliza

15.

y se separa por filtración y se seca.

La 3-N:N-dietilaminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida usada en los ejemplos anteriores, puede obtenerse calentando una mezcla de 126 partes de dietilmetanilato sódico y 583 partes de ácido clorosulfónico, a 100°C. durante 8 horas, vertiendo la mezcla en hielo, filtrando el 3-N:N-dietilaminobencenosulfoncloruro que se precipita, y haciéndolo reaccionar con beta-cloroetilamina, en agua, en presencia de carbonato sódico. El sólido precipitado se separa luego por filtración, se

20.

lava con agua y se seca. El producto tiene un punto de fusión de 62°C.

25.

La 3-acetoacetilamino bencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida usada en los ejemplos anteriores puede obtenerse como sigue:

30.

Una mezcla de 12,6 partes de diketona, 23,5

244411



- partes de 3-aminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida y 150 partes de beta-etoxietanol, se agita durante 72 horas a 20°C. Luego se añaden 500 partes de agua, y el sólido precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca. El producto obtenido tiene un punto de fusión de 86°C.
- 5.

EJEMPLO 91.

- Se añade una solución de 6,9 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua, a una solución de 26,5 partes de cloruro de 2-anisidina-4-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida en una mezcla de 600 partes de agua y 15 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 36%, manteniéndose la temperatura entre 5° y 10°C. por refrigeración externa. La solución así obtenida se agita durante 10 minutos y luego se añade a una solución de 13,7 partes de cresidina en una mezcla de 200 partes de agua y 12 partes de solución acuosa de ácido clorhídrico al 36%, a una temperatura comprendida entre 5° y 10°C. La mezcla se agita durante 150 minutos, y se añade una solución acuosa de acetato sódico al 30%, hasta que la mezcla no es ya ácida para el Rojo Congo. El compuesto amínico mono-azoico así obtenido se separa luego por filtración. El sólido que así se obtiene se agita a continuación con una mezcla de 1.000 partes de agua y 25 partes de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 36%; se añade una solución de 6,9 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua, manteniéndose la temperatura de la mezcla entre 5° y 10°C. por enfriamiento externo, y la mezcla se agita luego a esta temperatura durante 17 horas. La solución así obtenida se añade a continuación
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

244411



5. a una solución de 12,4 partes de m-metoxifenol, 28 partes de carbonato sódico, 40 partes de cristales de acetato sódico y 4 partes de hidróxido sódico en 450 partes de agua, a una temperatura comprendida entre 0° y 5°C. La mezcla se agita durante 30 minutos y el tinte disazoico precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Dispersado en medio acuoso, tiñe los materiales textiles de poliamida en tonos rojos dotados de excelente resistencia para el lavado.

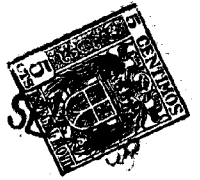
10. EJEMPLO 92.

A una solución de 4,54 partes de 2-hidroxi-5-metil-4'-aminoazobenceno en una mezcla de 120 partes de acetona y 100 partes de agua, se añaden simultáneamente, una solución de 5,7 partes de 3-(2'-cloroetil)amino-  
15. sulfonilbenzoilcloruro en 15 partes de agua, y 30 partes de una solución acuosa N de carbonato sódico, manteniéndose la temperatura de la mezcla inferior a 5°C. por enfriamiento exterior. La mezcla se agita luego durante 20 horas en cuyo período se evapora la acetona. El tinte  
20. precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Dispersado en medio acuoso, tiñe los materiales textiles de poliamidas en tonos amarillos de excelente resistencia al lavado.

El 3-(2'-cloroetil)aminosulfonilbenzoilcloruro  
25. usado en el ejemplo anterior, puede obtenerse como sigue:

Una mezcla de 20 partes de ácido 3-(2'-cloroetil)aminosulfonilbenzoico (que se obtiene haciendo reaccionar 3-sulfonilcloruro de ácido benzoico con beta-cloroetil-  
30. amina), 13 partes de cloruro de tionilo y 80 partes de tolueno, se agita a ebullición sometida a un condensador

244411



5. de reflujo, durante 16 horas. La mezcla se destila a continuación, a presión reducida, hasta que se obtengan 50 partes de destilado. El líquido residual se enfría a continuación, y el sólido que cristaliza, se separa por filtración, se lava con tolueno y se seca. El producto así obtenido tiene un punto de fusión de 82°C.

EJEMPLO 93.

10. Se dispersa una parte del tinte del ejemplo 7, en 20 partes de agua, y la dispersión así obtenida se añade a 4.000 partes de agua que contenga 4 partes de un condensado de óxido de etileno con un alcohol graso. En el baño de tinción así obtenido se colocan 100 partes de seda natural, y el teñido se lleva a cabo durante una hora a 95°C. La seda natural se retira del baño de teñido,

20. se enjuaga en agua fría y luego se sumerge durante 15 minutos en una solución acuosa que contenga 0,2% de un condensado de óxido de etileno con un fenol alquílico y 0,2% de carbonato sódico, que se calienta a 60°C. La seda natural se enjuaga luego con agua y se seca. Dicha seda

25. queda teñida en tono escafiata de excelente resistencia a los tratamientos en húmedo.

EJEMPLO 94.

30. En lugar de la una parte del ejemplo 19 usado en el ejemplo 93 se utiliza una parte del tinte del ejemplo 2, y en lugar de las 100 partes de seda natural, se utilizan 100 partes de una fibra de poliacrilonitrilo modificada. La fibra queda teñida en color naranja de excelente resistencia a los tratamientos en húmedo.



244411

EJEMPLO 95.

- Se sumergen 100 partes de material textil de poliamida en un baño de tñido que contenga 4.000 partes de agua y 5 partes de 2-amino-5-nitrobenceno-sulfon-N-(beta-cloroetil)amida, y el baño de tñición se calienta luego durante una hora a 85°C. El material textil de poliamida se sumerge luego durante 30 minutos en una mezcla de 4.000 partes de agua, 12 partes de nitrito sódico y 36 partes de solución acuosa al 36% de ácido clorhídrico, a 15°C. El material textil de poliamida se retira luego de la mezcla y se sumerge durante 30 minutos en una solución de 4 partes de cloruro de 3-dietilamino acetanilida en 4.000 partes de agua a 70°C. A continuación, el material textil de poliamida se enjuaga con agua y se trata durante 30 minutos en una solución acuosa al 2% de jabón, a 95°C. El material textil de poliamida se colorea en tono violeta que tiene excelente resistencia a los tratamientos en húmedo.

20. EJEMPLO 96.

- En lugar de las 5 partes de 2-amino-5-nitrobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida usadas en el ejemplo 95, se emplean 5 partes de 4-aminobencenosulfon-N-(beta-cloroetil)amida, por cuyo medio el material textil de poliamida se tñie en tono naranja de excelente resistencia a los tratamientos en húmedo.

- Las 100 partes de material textil de poliamida usadas en el ejemplo anterior, pueden sustituirse por 100 partes de tejido de rayón de acetato de celulosa, que queda tñido en tono naranja de excelente resistencia

30.

244411



a los tratamientos en húmedo.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,
5. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 4 de octubre de
10. 1957, nº 31.143 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua"; caracterizándose por lo
15. siguiente:
- 1º.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua, caracterizado por comprender el diazotizar una amina aromática o heterocíclica y el acoplar el compuesto diazoico así obtenido con un agente de acoplamiento; la amina aromática o
20. heterocíclica y el componente de acoplamiento, eligen de tal modo que el tinte azoico resultante está exento de grupos carboxílicos, sulfónicos y acilsulfonamida,
25. no contiene más de un hidroxilo fenólico o grupo carbonilo enolizable y contiene por lo menos una vez un grupo de la fórmula  $-SO_2NRR'$ , en el que R y R' tienen los significados anteriormente indicados y cada uno está unido a un núcleo arílico distinto, presente en el tinte azoico.
30. 2º.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes

244411



5. azoicos insolubles en agua, caracterizado por comprender el diazotizar una amina aromática o heterocíclica y el acoplar el compuesto diazoico así obtenido con un componente de acoplamiento; la amina aromática o heterocíclica y el componente de acoplamiento se eligen de tal modo que el tinte azoico resultante está exento de grupos sulfónicos carboxílicos y acilsulfonamida, no contiene más de un hidroxilo fenólico o grupo carbonilo enolizable, y contiene por lo menos una vez un grupo de la fórmula

10.  $-SO_2NRR'$ , en el que R representa un radical beta-cloro-etílico y R' representa un átomo de hidrógeno, cada uno de los cuales está unido a un núcleo arílico diferente, que se encuentre en el tinte azoico.

15. 3º.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua, caracterizado por comprender el diazotizar una amina aromática o heterocíclica y el acoplar el compuesto diazoico así obtenido con un componente de acoplamiento; la amina aromática o heterocíclica y el componente de acoplamiento se eligen de modo tal que el tinte azoico resultante está exento de grupos sulfónicos carboxílicos y acilsulfonamida, no contiene más de un hidroxilo fenólico o grupo carbonilo enolizable y contiene por lo menos una vez un grupo de la fórmula  $-SO_2NRR'$  en el que R representa un radical beta-bromometílico, y R' representa un átomo de hidrógeno,

20. cada uno de los cuales está unido a un núcleo arílico diferente que se encuentre en el tinte azoico.

25.

30. 4º.- Procedimiento, de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua, caracterizado por comprender el convertir el compuesto azoico correspondiente,

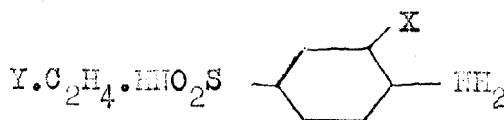
244411



1958

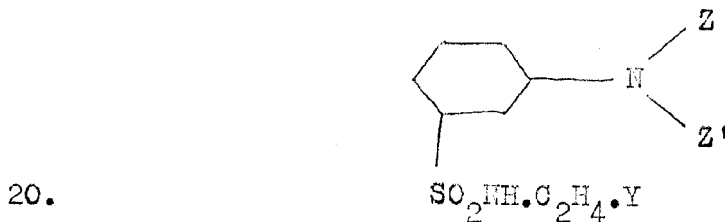
que contiene uno/más grupos ácido sulfónico, en el sulfocloruro, y luego tratar éste con una amina de la fórmula  $-NHR'R''$ , en la que R y R' tienen los significados anteriormente indicados.

- 5. 5ª.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua, caracterizado por comprender el diazotizar una amina de la fórmula



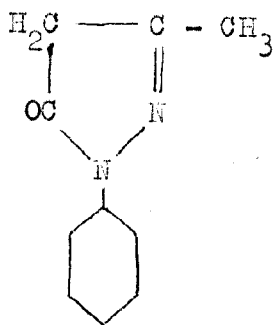
- 10. en la que X e Y tienen los significados antes indicados, y el acoplar el compuesto diazoico así obtenido con un componente de acoplamiento de la fórmula H-B-D, en la que B y D tienen los significados antes indicados.

- 15. 6ª.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua, caracterizado por comprender el diazotizar una amina de la fórmula  $-P-NH_2$ , en la que P tiene el significado antes indicado, y acoplar el compuesto diazoico así obtenido, con un componente de acoplamiento de la fórmula



- 20. en la que Y, Z y Z' tienen los significados antes indicados.

244411



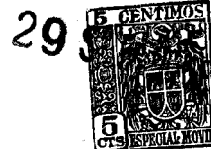
en la que el anillo bencénico puede tener sustituyentes.

5. 9º.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material textil es un material textil de poliamida.

10. 10º.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua, caracterizado porque se preparan nuevos tintes azoicos insolubles en agua, exentos de grupos ácido sulfónico, ácido carboxílico y acilsulfonamido, y que no contienen más de un hidróxido fenólico o grupo carbonilo enolizable y tienen por lo menos un grupo de la fórmula  $-\text{SO}_2\text{NRR}'$  cada uno de los cuales está directamente unido a un núcleo arílico diferente que se encuentre en el tinte azoico

15. y en la que **R** representa un radical halogenoalkílico o halogenocicloalkílico, **R'** representa un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburado sustituido o no, o un radical halogenoalkílico o halogenocicloalkílico, o **R** y **R'** están unidos para formar con el átomo de  
20. nitrógeno un anillo heterocíclico que contenga un átomo halógeno.

11º.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua, caracterizado porque se preparan nuevos tintes diazoicos insolubles en agua

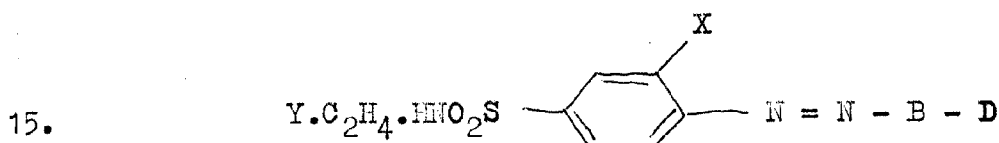


244411

según lo especificado en la reivindicación 10ª, representando R un radical beta-cloroetílico, y R' un átomo de hidrógeno.

5. 12ª.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua, caracterizado porque se preparan nuevos tintes diazoicos insolubles en agua según lo especificado en la reivindicación 10ª, representando R un radical beta-bromoetílico y R' un átomo de hidrógeno.

10. 13ª.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua, caracterizado porque se preparan nuevos tintes diazoicos insolubles en agua de la fórmula

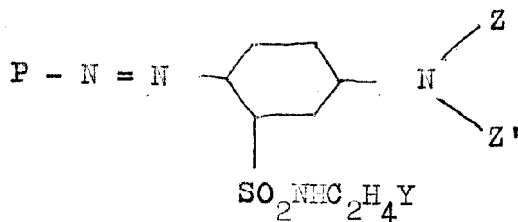


20. en la que B representa el residuo de un núcleo bencénico o naftalénico sustituido o no, D representa un grupo amino sustituido o no; X representa un átomo de hidrógeno o halógeno, e Y representa un átomo de cloro o de bromo.

25. 14ª.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua, caracterizado porque se preparan nuevos tintes diazoicos insolubles en agua de la fórmula

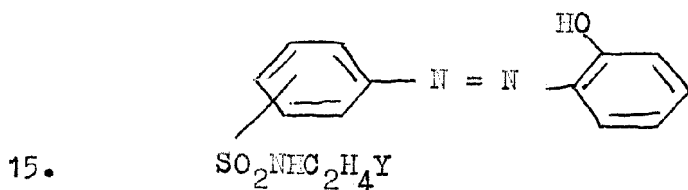


244411



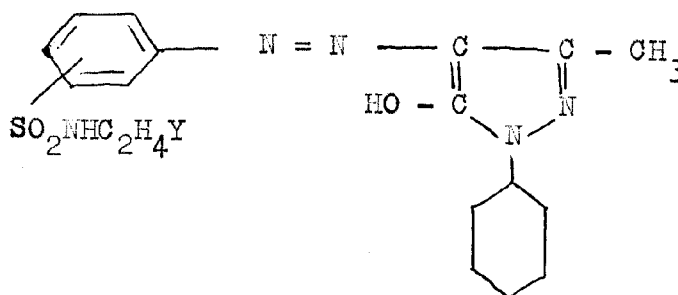
5. en la que P representa un núcleo arílico o heterocíclico sustituido o no, Y representa un átomo de cloro o de bromo y Z y Z' representan radicales alquílicos sustituidos o no y que pueden ser iguales o distintos.

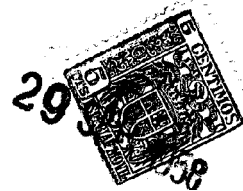
10. 15<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua, caracterizado porque se preparan nuevos tintes azoicos insolubles en agua, de la fórmula



en la que Y representa un átomo de cloro o de bromo y los anillos bencénicos pueden contener sustituyentes.

20. 16<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua, caracterizado porque se preparan nuevos tintes azoicos insolubles en agua, de la fórmula





244411

en la que Y representa un átomo de cloro o de bromo,  
y los anillos bencénicos pueden contener sustituyentes.

- 17<sup>o</sup>.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes azoicos insolubles en agua; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.
- 5.

Madrid, 29 SEP. 1958  
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Y. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
S. P.

