

AÑO 1958

Expediente núm. .....



244804

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** ..... **I N V E N C I Ó N** .....

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

*que se acompaña a la solicitud de*

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

*a favor de*

la firma suiza **CIBA SOCIETE ANONYME** ..... , de nacionalidad

suiza ..... domiciliado en **BASILEA (SUIZA)** .....

calle de - - - - - núm. - - - - -

*por:*

“ **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE AZOCOLORANTES INSOLU-  
BLES EN AGUA**” .....

Nº 8848

Agente Sr. **JAIMÉ ISERN MIRALLES** .....



244604

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE AZOCOLORANTES INSOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

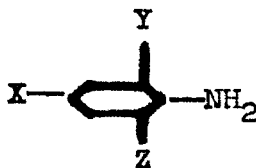
- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de azocolorantes insolubles en agua.

Se ha encontrado que se llega a nuevos y valiosos colorantes azoicos insolubles en agua, si se copula el compuesto diazoico de una amina heterocíclica, o de una amina de fórmula

5.



244604



con una N,N-dicianetilnilina que copula en posición para con respecto al grupo amino, a cuyo efecto en la fórmula indicada significan

5. X un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo nitro, ciano, alkilsulfonilo, sulfonamido o carbalcoxi,
- Y un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alkilo, alcoxi, nitro, ciano, alkilsulfonilo, sulfonamido o carbalcoxi, presentando
10. Z el mismo significado que Y, con tal que X simbolice un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo ciano, alkilsulfonilo o sulfonamido, y
- Z significa grupos alkilo, alcoxi, nitro, ciano, alkilsulfonilo, sulfonamido o carbalcoxi, con tal que X simbolice un grupo nitro,
15. a cuyo efecto los componentes están libres de grupos ácidos de poder hidrodisolvente.

Como diazocomponentes heterocíclicos son utilizados, preferentemente, a lo sumo los bicíclicos. Como ejemplos se cita las aminas siguientes:

20. 2-amino-6-metilsulfonil-benzotiazol,  
2-amino-6-nitro-benzotiazol,  
2-amino-6-metoxi-benzotiazol,  
2-amino-5-nitrotiazol,  
2-amino-5-cianotiazol,
25. 2-amino-3-nitro-5-acetiltiofeno,  
2-amino-5-carbetoxitiazol,  
2-amino-4-metil-5-cianotiazol,  
2-amino-4,5-dicianotiazol,  
5-amino-2-nitro-tio(1)-diazol-(2,-4),
30. 5-amino-2-metil-tio(1)-diazol-(2,-4),  
5-amino-2-metoxi-tio(1)-diazol-(2,-4).

2446U4



De interés particular como diazocomponentes son

- a) Aminobencenos de fórmula (1) en la que significa  
X un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo ciano, alkilsulfonilo, sulfonamido, e
5. Y y Z átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alkilo, alcoxi, nitro, ciano, alkilsulfonilo o sulfonamida, o
- b) aquéllos de fórmula (1) en los que significa  
X un grupo nitro, e  
Y un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alkilo, alcoxi, nitro, ciano, alkilsulfonilo o sulfonamido, y
10. Z un grupo alkilo, alcoxi, nitro, ciano, alkilsulfonilo o grupos de sulfonamida.

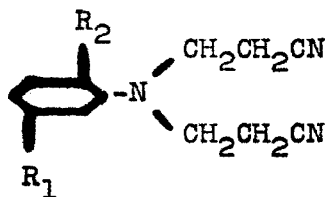
Como ejemplos se cita las aminas siguientes:

15. 1-amino-4-metilbenceno,  
1-amino-4-clorobenceno,  
1-amino-4-bromobenceno,  
1-amino-4-cianobenceno,  
1-amino-4-metilsulfonilbenceno,  
metiléster 1-amino-4-carboxílico,
20. 1-amino-4-clorometilsulfona,  
1-amino-4-cianoetilsulfona,  
1-amino-2,4-diclorobenceno,  
1-amino-2-metil-4-clorobenceno,  
1-amino-2-trifluometil-4-clorobenceno,
25. 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,  
1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,  
1-amino-4-cloro-2-metilsulfonilbenceno,  
1-amino-2-cloro-4-metilsulfonilbenceno,  
1-amino-2-cloro-4-metilsulfonilbenceno,
30. 1-amino-2-cloro-4-clorometilsulfonilbenceno,



- 1-amino-2-cloro-4-cianoetilsulfonilbenceno,  
1-amino-2,4-dicianbenceno,  
1-amino-2-ciano-4-metilsulfonilbenceno,  
1-amino-4-ciano-2-metilsulfonilbenceno,  
5. 1-amino-2,4-bis(metilsulfonil)-benceno,  
1-amino-2,6-dibromo-4-metilsulfonilbenceno,  
1-amino-2-metil-4-nitrobenceno,  
1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno,  
1-amino-2-trifluometil-4-nitrobenceno,  
10. 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,  
1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,  
1-amino-2-clorometilsulfonil-4-nitrobenceno,  
1-amino-2-cianoetilsulfonil-4-nitrobenceno,  
1-amino-2,4-dinitrobenceno,  
15. 1-amino-2,4-dinitro-6-cloro-benceno,  
1-amino-2,4-dinitro-6-bromo-benceno.

Como azocomponentes se cita, preferentemente, las aminas de fórmula



- en la que significa
20.  $R_1$  un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alkilo, alcoxi o acilamino alifático, y
- $R_2$  un átomo de hidrógeno, un grupo alkilo o alcoxi.
- Como ejemplos de azocomponentes apropiados se cita:
- N-bis-cianoetil-anilina,
25. 1-(N-bis-cianoetil)-amino-3-metilbenceno,

244604



- 1-(N-bis-cianoetil)-amino-3-metoxibenceno,
- 1-(N-bis-cianoetil)-amino-3-acetilaminobenceno,
- 1-(N-bis-cianoetil)-amino-3-clorobenceno,
- 1-(N-bis-cianoetil)-amino-2,5-dimetilbenceno,
- 1-(N-bis-cianoetil)-amino-2-metoxi-5-metilbenceno.

5.

Los azocomponentes indicados, en parte constituyen compuestos conocidos, pudiendo ser obtenidos según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante transposición de los correspondientes compuestos bis-cloro-etílicos con un cianuro alcalino (J. Chem. Soc. 1934, pág. 1536), o por transposición de las anilinas correspondientes con acrilonitrilo.

10.

La diazotación de los diazocomponentes mencionados puede tener lugar según métodos conocidos de por sí, por ejemplo con ayuda de ácido mineral, particularmente ácido clorhídrico y nitrito sódico, o, por ejemplo, con una solución de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.

15.

La copulación puede ser llevada a cabo, igualmente de manera conocida de por sí, por ejemplo en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o similares sustancias tampón, o catalizadores, que influyen en la rapidez de copulación, como vg. la piridina, o bien las sales de la misma.

20.

Después de que haya tenido lugar la reacción de copulación, los colorantes formados pueden ser segregados fácilmente, por ejemplo mediante filtración de la mezcla de copulación, puesto que son prácticamente insolubles en agua.

25.

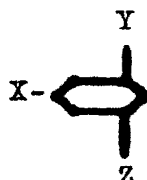
Los nuevos azocolorantes obtenidos con arreglo al presente procedimiento corresponden a la fórmula general

244604



A - N = N - B ,

en la cual significa A el radical de diazocomponentes heterocíclicos, o un radical benceno de fórmula



en la que significan

- 5. X un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo nitro, ciano, alkilsulfonilo, sulfonamido, o carbalcoxi;
- Y un átomo de hidrógeno o de halógeno, o un grupo alquilo, alcoxi, nitro, ciano, alkilsulfonilo, sulfonamido o carbalcoxi,
- 10. Z tiene el mismo significado que Y con tal que X simbolice un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo ciano, alkilsulfonilo o sulfonamido, y
- Z significa un grupo alquilo, alcoxi, nitro, ciano, alkilsulfonilo, sulfonamido o grupos carbalcoxi, en tanto que X simbolice un grupo nitro,
- 15. B significa el radical de una N,N-dicianoetilánilina que copula en posición para con respecto al grupo amino.

Estos nuevos monoazocolorantes se prestan eminentemente para el teñido y la estampación de cuerpos, por ejemplo a base de poliamidas, pero particularmente de fibras a base de seda artificial al acetato, triacetato y tereftalato de polietileno.

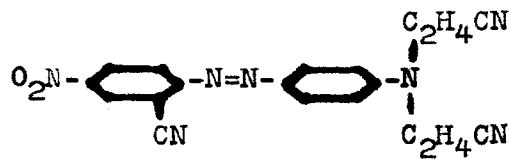
- 20. Las coloraciones producidas sobre los cuerpos indicados con los nuevos colorantes se distinguen por pureza y vivacidad de su tonalidad y por buenas propiedades de solidez general,



particularmente por una elevada solidez a sublimación y a la luz.

5. En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

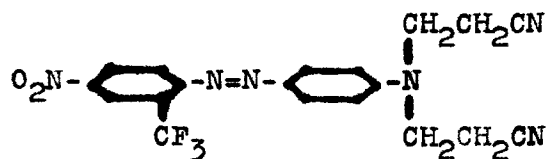
E J E M P L O 1.



10. 16.3 partes de 1-amino-2-ciano-4-nitrobenzenceno son incorporadas a porciones en 60 partes de ácido sulfúrico concentrado en el que han sido disueltas 6.9 partes de nitrito sódico.

15. Al verter sobre 400 partes de hielo se forma una clara solución amarilla. La solución diazoica así obtenida es incorporada en una solución de 19.9 partes de N,N-bis(cianoetil)-anilina en 100 partes de ácido clorhídrico concentrado. Por adición de solución saturada de acetato sódico el colorante se precipita como polvo rojopardusco que tiñe las fibras de seda al acetato, de nylon, de triacetato y poliésteres en puros tonos rojos. Las coloraciones sobre las fibras de poliésteres se distinguen por elevada solidez a la luz y sublimación.

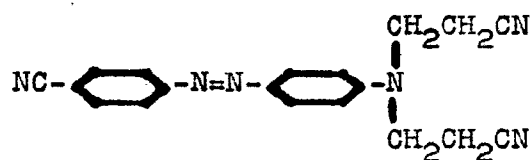
20. E J E M P L O 2.





5. 20.6 partes de 1-amino-2-trifluometil-4-nitrobencono son diazotadas como se ha descrito en el ejemplo 1 y copuladas con 19.9 partes de N,N-bis(cianoetil)-anilina. El colorante se precipita como polvo rojo oscuro y tiñe la seda al acetato, nylon, fibras de triacetato y de poliésteres en tonos rojos que presentan las mismas propiedades como el colorante en el ejemplo 1.

E J E M P L O 3.



10. 11.8 partes de 1-amino-4-ciano-benceno son disueltas en 200 partes de ácido clorhídrico 2-n, enfriadas con hielo a 0-5° y mezcladas con 25 partes de solución 4-n de nitrito sódico.

La copulación es llevada a cabo como se describe en el ejemplo 1.

15. El colorante tiñe las fibras de acetato, poliamida, triacetato y poliésteres en puros tonos amarillos. Las coloraciones sobre las fibras de poliésteres se distinguen por buena solidez a la luz y sublimación.

20. Las aminas de la columna I mencionadas en la Tabla siguiente, diazotadas según las indicaciones de estos ejemplos y copuladas con los azocomponentes de la columna II, dan colorantes que tiñen la seda al acetato, las fibras poliamídicas, de triacetato y de poliésteres en el matiz indicado en la columna III.



| I<br>Componente diazoico                | II<br>Componente azoico | III<br>Matiz    |
|---|-------------------------|-----------------|
| 1-amino-4-clorobenceno                  | Bis(cianoetil)-anilina  | amarillo claro  |
| 1-amino-2,4-diclorobenceno              | "                       | amarillo dorado |
| 1-amino-2-trifluometil-4-clorobenceno   | "                       | amarillo        |
| 1-amino-2-ciano-6-cloro-4-nitrobenceno  | "                       | rojo azulado    |
| 1-amino-2-metil-4-nitrobenceno          | "                       | anaranjado      |
| 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno         | "                       | "               |
| 1-amino-2-trifluometil-4-nitrobenceno   | "                       | rojo            |
| metiléster 2-amino-5-nitrobenzoico      | "                       | "               |
| 1-amino-2-metilsulfon-4-nitrobenceno    | "                       | "               |
| 1-aminobencen-4-metilsulfona            | "                       | amarillo        |
| 1-aminobencen-4-clorometilsulfona       | "                       | amarillo dorado |
| 1-aminobencen-4-beta-ciano-metilsulfona | "                       | amarillo        |

Si se substituye el azocomponente por bis(cianoetil)-amino-3-metilbenceno o bis(cianoetil)-amino-3-metil-6-metoxibenceno, entonces se llega a colorantes similares.



2 2 0 0 4

E J E M P L O 4.

5. 5 partes de 2-aminotiazol son incorporadas a porciones en 30 partes de ácido sulfúrico concentrado en el que han sido disueltas 3.5 partes de nitrito sódico. Virtiendo sobre 100 partes de hielo y 100 partes de agua se forma una clara solución amarilla.

10. La solución diazoica así obtenida es introducida en una solución de 9.45 partes de N,N-(dicianoetil)-aminobenceno. Por adición de solución saturada de acetato sódico es precipitado el colorante de fórmula

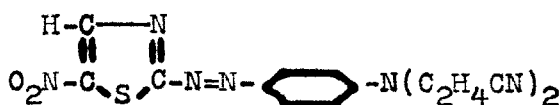


como polvo rojo que tiñe la seda al acetato, nylon, triacetato de celulosa y tereftalato de polietileno en tonos anaranjados.

E J E M P L O 5.

15. 2.9 partes de 2-amino-5-nitrotiazol son incorporadas a porciones en una mezcla a base de 10 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado en la que han sido disueltas 1.4 partes de nitrito sódico, y 20 partes en volumen de ácido acético glacial a 0° y agitadas durante 3 horas a 0-5°. Después de la adición de 1 parte de urea se vierte la solución diazoica clara así obtenida en una solución de 3.98 partes de N,N-(dicianoetil)-aminobenceno en 15 partes en volumen de ácido acético glacial bajo enfriamiento mediante hielo. La copulación se inicia en seguida. Por adición de solución saturada de acetato sódico es precipitado el colorante de fórmula

20.



44004



como polvo obscuro que tiñe la seda al acetato, nylon, triacetato celulósico y tereftalato de polietileno en tonos de color violeta.

EJEMPLO 6.

5. 3.18 partes de 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol son diazotadas como en el ejemplo precedente. La clara solución diazoica es introducida bajo enfriamiento mediante hielo en una solución de 3.98 partes de N,N-(dicianoetil)-aminobenceno en 15 partes en volumen de ácido acético glacial. Después de terminada la copulación, el colorante de fórmula
- 10.



es precipitado mediante adición de 60 partes en volumen de agua.

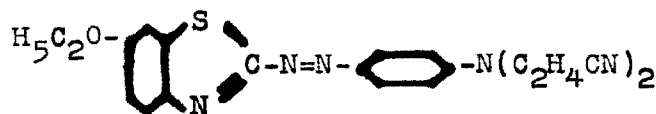
Constituye un polvo de color violeta obscuro que tiñe la seda al acetato, nylon, triacetato de celulosa y tereftalato de polietileno en tonos de color violeta que tira a rojo.

EJEMPLO 7.

15. 19.4 partes de 2-amino-6-etoxi-benzotiazol son disueltas en 25 partes de ácido fórmico e incorporadas en una solución enfriada de 110 partes de ácido sulfúrico al 96% y 50 partes de agua, a cuyo efecto se precipita el sulfato de la base. Se le
20. adiciona paulatinamente a gotas una solución de 6.9 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua a  $-10 - -5^\circ$ . La solución diazoica así obtenida es adicionada igualmente bajo enfriamiento mediante hielo a una solución de 19.9 partes de N,N-(dicianoetil)-aminobenceno en 120 partes de agua y 12 partes de ácido clorhídrico concentrado. Por adición de solución saturada de
25. acetato sódico es precipitado el colorante de fórmula



244604



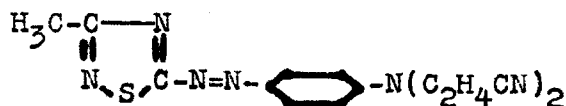
como polvo rojo que tiñe la seda al acetato, nylon, triacetato de celulosa y tereftalato de polietileno en tonos rojos que tiran a amarillo.

5. Si se procede como en el ejemplo anterior, pero utilizando como diazocomponente las aminas indicadas en la tabla siguiente en la columna I, entonces se obtiene las coloraciones indicadas en la columna II.

|   | I                                   | II         |
|---|-------------------------------------|------------|
| 1 | 2-amino-6-metilsulfonil-benzotiazol | rojo       |
| 2 | 2-amino-6-acetamino-benzotiazol     | escarlata  |
| 3 | 2-amino-6-cloro-benzotiazol         | anaranjado |

E J E M P L O 8.

10. A una solución de 4.6 partes de 2-amino-4-metil-1,3,5-tiadiazol en 100 partes de ácido sulfúrico de 40° Bé es adicionada a gotas bajo agitación a -10° en el transcurso de 1 hora, una solución de 1.38 partes de nitrito sódico en 15 partes de agua. Después de terminada la diazotación son adicionadas 7.96 partes de N,N-(dicianoetil)-aminobenceno en 50 partes de metanol. Mediante adición de 300 partes de agua es precipitado el colorante de fórmula





Recristalizado de metanol forma cristales de un brillo verdoso metálico que tiñe la seda al acetato, nylon, triacetato de celulosa, y tereftalato de polietileno en tonos rojos.

E J E M P L O 9.

5. 1 g del colorante obtenible según el ejemplo 1, párrafos 1 y 2, empastado con 1.5 g de lejía residual de sulfito o ácido dinaftilmetandisulfónico, o un producto de condensación de óxido de etileno y alcohol graso, es diluido con agua a 4000 cc, a cuyo efecto son adicionados aún 1 cc/l de ácido acético
10. (al 40%) y 1 g/l de un producto de condensación de óxido de etileno y alcohol graso. En este baño tintóreo son teñidos 100 g de hilo de fibra de poliésteres durante 1/2 a 1 hora a 115-132<sup>o</sup>, obteniéndose una coloración anaranjada de muy buena solidez a la luz y a la sublimación.
15. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello
20. comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



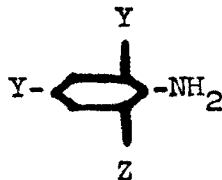
N O T A

2 4 4 9 0 4

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 51.478 del 11 de Octubre de 1957, 62.770 del 11 de Agosto de 1958 y 62.771 del 11 de Agosto de 1958, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la preparación de monoazocolo-  
rantes, caracterizado porque se copula el diazocompuesto de una  
amina heterocíclica o de una amina de fórmula



10. con una N,N-dicianoetilánilina que copula en posición para con respecto al grupo amino, a cuyo efecto, en la fórmula indicada significan

- X un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo nitro, ciano, alkilsulfonilo, sulfonamido o carbalcoxi,
15. Y un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alkilo, alcoxi, nitro, ciano, alkilsulfonilo, sulfonamido o carbalcoxi,
- Z tiene la misma significación como Y, con tal que X simbolice un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo ciano, alkilsulfonilo o sulfonamido, y
20. Z significa un grupo alkilo, alcoxi, nitro, ciano, alkilsulfonilo, grupos sulfonamido o carbalcoxi, con tal que X simbolice un grupo nitro.



244604<sup>100</sup>

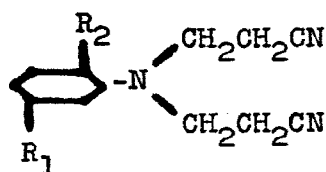
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como diazocomponentes una amina heterocíclica a lo sumo bicíclica.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como diazocomponente una amina de fórmula indicada, en la que significan:

X un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo ciano, alkilsulfonilo o sulfonamido, e Y y Z átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alkilo, alcoxi, nitro, ciano, alkilsulfonilo o de sulfonamido.

10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como diazocomponente una amina de fórmula indicada en la que X significa un grupo nitro, Y un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alkilo, alcoxi, nitro, ciano, alkilsulfonilo o sulfonamido, y Z un grupo alkilo, alcoxi, nitro, ciano, alkilsulfonilo o sulfonamido.

15. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como azocomponente se utiliza una amina de fórmula



20. en la que significan:

R<sub>1</sub> un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alkilo, alcoxi o acilamino alifático y

R<sub>2</sub> un átomo de hidrógeno, un grupo alkilo o alcoxi.

25. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque se utiliza 1-amino-4-cianobenceno como diazocomponente.



2446J4 1000

7. Procedimiento según las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque se utiliza 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno como diazocomponente.

5. 8. Procedimiento para la preparación de azocolorantes insolubles en agua.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciséis hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 de Octubre de 1958

10. CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

p.a.

JOSE ISERN MIRALLES

P. P.