



P A T E N T E 2 4 5 8 6 3
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZOCOLORANTES INSOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILBA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

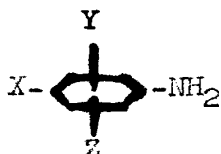
La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de azocolorantes insolubles en agua.

5. Se ha encontrado que se llega a nuevos y valiosos azocolorantes insolubles en agua, copulando una amina diazotada de la serie bencénica con una monoamina de la serie bencénica que copula en posición para con respecto al grupo amino, en cuyo grupo amino está substituído un átomo de hidrógeno por un radical cianoalkilo, y el otro átomo de hidrógeno por un alkilo, eventualmente substituído, y que presenta en posición meta
10. con respecto a este grupo amino un grupo acilamino alifático, a



cuyo efecto los componentes están libres de grupos ácidos hidrodisolventes.

Son de particular interés los componentes diazoicos de fórmula

**2 45868**

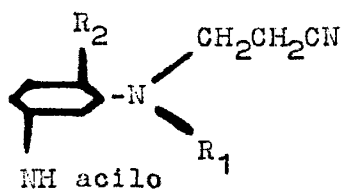
5. en la que X, Y y Z significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alkilo, alcoxi, nitro, ciano, o alkilsulfonilo. Al concepto "grupos alkilsulfonilo" pertenecen también los grupos alkilsulfonilo substituídos en el radical alkilo, como vg. los grupos clorometilsulfonilo, o grupos beta-cianoetilsulfonilo.
10. Como ejemplos de diazocomponentes apropiados se cita las aminas siguientes:
- 1-amino-4-metilbenceno,
 - 1-amino-4-clorobenceno,
 - 1-amino-4-bromobenceno,
 - 1-amino-4-nitrobenceno,
 - 1-amino-4-cianobenceno,
 - 1-amino-4-metilsulfonilbenceno,
 - metiléster 1-amino-4-carboxílico,
 - 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,
 - 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
 - 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
 - 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,



- 1-amino-4-cloro-2-metilsulfonilbenceno,
1-amino-2-cloro-4-metilsulfonilbenceno,
1-amino-2-cloro-4-clorometilsulfonilbenceno,
1-amino-2-cloro-4-cianoetilsulfonilbenceno,
5. 1-amino-2,4-dicianobenceno,
1-amino-2-ciano-4-metilsulfonilbenceno,
1-amino-4-ciano-2-metilsulfonilbenceno,
1-amino-2,4-bis-(metilsulfonil)-benceno,
1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
10. 1-amino-2,6-dibromo-4-metilsulfonilbenceno,
1-amino-2-metil-4-nitrobenceno,
1-amino-2-trifluometil-4-nitrobenceno,
1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
15. 1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,
1-amino-2-clorometilsulfonil-4-nitrobenceno,
1-amino-2-cianoetilsulfonil-4-nitrobenceno,
1-amino-2,4-dinitrobenceno,
1-amino-2,4-dinitro-6-cloro-benceno,
20. 1-amino-2,4-dinitro-6-bromo-benceno,
1-amino-4-acetilaminobenceno.

2 45868

Como azocomponentes se cita, preferentemente, las aminas de fórmula



en la que significan



acilo un radical acilo alifático que contiene a lo sumo 6 átomos de carbono,

R_1 un radical alkilo u oxialkilo que contiene a lo sumo 4 átomos de carbono, y

5. R_2 un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alkilo o alcoxi que contiene a lo sumo 4 átomos de carbono.

Como radicales acilo apropiados se cita particularmente aquellos de fórmula $-COC_{n-1}H_{2n-1}$ en la que n significa un número entero de a lo sumo 6. Como ejemplos se menciona los radicales

10. del ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y ácido isobutírico. Finalmente se indica como radicales acilo también todavía los semiésteres del ácido carbónico, por ejemplo los radicales de fórmula $-COOCH_3$ y $-COOC_2H_5$.

Como ejemplos de azocomponentes se menciona:

15. N-etil-N-cianoetil-amino-3-acetilamino-benceno,
N-butil-N-cianoetil-amino-3-acetilamino-benceno,
N-oxietil-N-cianoetil-amino-3-acetilamino-benceno,
N-etil-N-cianoetil-amino-3-propionilamino-benceno,
N-metil-N-cianoetil-amino-3-butirilamino-benceno,

20. N-etil-N-cianoetil-amino-3-propionilamino-6-metilbenceno,
N-etil-N-cianoetil-amino-3-propionilamino-6-clorobenceno,
N-etil-N-cianoetil-amino-3-acetilamino-6-metoxibenceno,
N-beta,gamma-dioxipropil-N-cianoetil-amino-3-carbetoxiamino-benceno.

25. Los componentes azoicos indicados pueden ser obtenidos, por ejemplo mediante nitración de los N-alkil-N-cianoetil-bencenos, según procedimientos conocidos en ácido sulfúrico concentrado, reducción del grupo nitro de los N-alkil-N-cianoalkil-3-nitro-bencenos obtenidos en el grupo amino, y acilación
30. de estos últimos, o mediante transposición de 1-amino-3-nitro-



240001

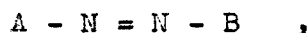
- benceno con acrilonitrilo en el N-cianoetilamino-3-nitrobenceno, reducción del grupo nitro en este último en el grupo amino, y acilación del mismo, a cuyo efecto es obtenido el N-cianoetil-amino-3-acilamino-benceno, que es transformado por tratamiento con un alquilhalogenuro, por ejemplo etilenclorhidrina, en el N-oxietil-N-cianoetil-3-acilaminobenceno. Estos azocomponentes también pueden ser preparados por transposición de N-acetil-1,3-diaminobenceno con acrilonitrilo en el N-acetil-N'-beta-cianoetil-diaminobenceno y subsiguiente alquilación en el N-acetil-N'-beta-cianoetil-N'-alkil-diaminobenceno.

- La diazotación de los diazocomponentes mencionados puede tener lugar con arreglo a 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.

- La copulación puede efectuarse, asimismo de modo conocido de por sí, por ejemplo en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias tampón o catalizadores similares que influyen en la rapidez de copulación, como vg. piridina o sus sales.

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

- Los nuevos azocolorantes obtenidos según el presente procedimiento corresponden a la fórmula general



en la que significan

A el radical de un diazocomponente de la serie bencénica,



2 45 86 8

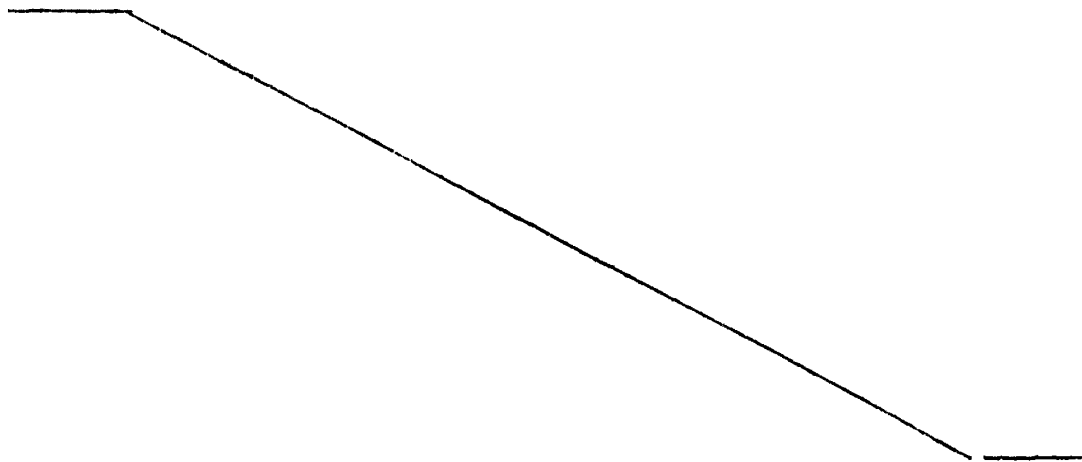
y

- B un radical benceno que presenta en posición para con respecto al grupo azo un grupo amino en el que un átomo de hidrógeno está substituído por un radical ciano-etilo, y el otro átomo de hidrógeno por un alkilo, eventualmente substituído y que presenta en posición meta con respecto a este grupo amino un grupo acilamino ali-fático.

- 5.
- 10. Estos nuevos monoazocolorantes son excelentemente apropiados para teñir y estampar productos, por ejemplo a base de poliamidas, pero particularmente, fibras a base de seda artificial al acetato, triacetato y tereftalato de polietileno.

- 15. Las coloraciones producidas con los nuevos colorantes sobre los productos indicados se distinguen por pureza y vivacidad de su tono de color y por buenas propiedades de solidez general, particularmente por una elevada solidez a la sublimación y a la luz.

- 20. 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.



EJEMPLO 1.

2 45 86 8

5. 13.8 partes de 1-amino-4-nitrobenceno son disueltas en 30 partes de agua y 30 partes de ácido clorhídrico concentrado. Después de la adición de 80 partes de hielo se incorpora 6.9 partes de nitrito sódico y se agita hasta que la solución diazoica haya quedado clara y casi incolora.

10. Se hace afluir la solución diazoica así obtenida a una solución a base de 23.1 partes de N-etil-N-beta-cianoetilamino-3-acetilaminobenceno y 40 partes de ácido clorhídrico 2-n. Por adición de solución saturada de acetato sódico es precipitado el colorante. Por este colorante son teñidos la seda al acetato, nylon, triacetato y tereftalato de polietileno en tonos rojos sólidos a luz y sublimación.

15. El N-etil-N-cianoetilamino-3-acetilaminobenceno utilizado en este ejemplo como componente azoico puede ser obtenido del modo siguiente:

20. N-etil-N-cianoetilaminobenceno es nitrado según un procedimiento conocido (véase por ejemplo Organic Syntheses Col. Vol. 3, 658 (1955)). En el N-etil-N-cianoetilamino-3-nitrobenceno obtenido es reducido el grupo nitro según métodos conocidos en el grupo amino y acetilado este último según los métodos usuales.

Los azocomponentes utilizados en los ejemplos siguientes pueden obtenerse de manera análoga.

25. EJEMPLO 2.

30. 17.25 partes de 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno son incorporadas a porciones en 60 partes de ácido sulfúrico concentrado en el que han sido disueltas 6.9 partes de nitrito sódico. Al verter sobre 400 partes de hielo se origina una solución clara, amarilla.



245868

La solución diazoica así obtenida es añadida, como en el ejemplo 1, a 23.1 partes de N-etil-N-beta-cianoetil-amino-3-acetaminobenceno.

5. El colorante que se forma tiñe el acetato, nylon, triacetato y tereftalato de polietileno en tonos de un rojo oscuro sólidos a la luz.

EJEMPLO 3.

10. 16.3 partes de 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno son diazotadas del modo descrito en el ejemplo 2 y copuladas con 23.1 partes de N-etil-N-beta-cianoetil-amino-3-acetaminobenceno. El colorante que se origina tiñe el acetato, nylon, triacetato y tereftalato de polietileno en tonos de color rojo vinoso sólidos a luz y sublimación.

EJEMPLO 4.

15. 21.6 partes de 1-amino-4-nitrobencen-2-metilsulfona son diazotadas como se menciona en el ejemplo 2, y copuladas con 23.1 partes de N-etil-N-beta-cianoetil-amino-3-acetaminobenceno. El colorante formado tiñe las fibras mencionadas de color rojo azulado con buena solidez a luz y sublimación.

20. EJEMPLO 5.

25. 17.1 partes de 1-aminobencen-4-metilsulfona, 25 partes de una solución 4-n de nitrito sódico y 30 partes de hielo son mezcladas en 40 partes de agua con 25 partes de ácido clorhídrico concentrado. La solución diazoica amarillo dorada, clara, es dejada afluir paulatinamente a 23.1 partes de N-etil-N-beta-cianoetilamino-3-acetilaminobenceno en 40 partes de ácido clorhídrico 2-n. Por adición de solución de acetato sódico es precipitado el colorante que tiñe el acetato, nylon, triacetato y tereftalato de polietileno en tonos anaranjado amarillos.

EJEMPLO 6.

20.5 partes de 1-amino-2-clorobencen-4-metilsulfona son diazotadas del modo descrito en el ejemplo 2 y copuladas con 23.1 partes de N-etil-N-beta-cianoetil-amino-3-acetaminobenceno. El colorante anaranjado que se forma tife las fibras mencionadas sólidamente a la luz y sublimación.

Se obtiene colorantes ulteriores que tiñen las fibras mencionadas en el matiz indicado en la columna III de la tabla siguiente, si se diazota el diazocomponente indicado en la columna I, del modo descrito en los ejemplos precedentes, copulándolo con el azocomponente indicado en la columna II.

	I Diazocomponente	II Azocomponente	III Matiz
1			escarlata
2		"	rojo
3		"	rojo azulado
4		"	anaranjado
5			anaranjado amarillento

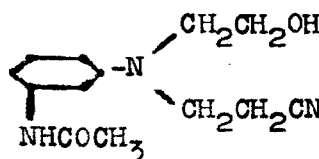


2 45 8

6			escarlata
7		"	rojo
8		"	rojovioleta
9		"	anaranjado amarillento
10		"	anaranjado
11			rojo
12		"	rojo obscuro
13		"	rojo vinoso



24008

14	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$		anaranjado
15	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{NH}_2$	"	rojo anaranjado

E J E M P L O 7.

5. 1 g del colorante obtenible según el ejemplo 1, párrafo 1, empastado con 1.5 g de lejía residual de sulfito o ácido dinaftil-metan-disulfónico, o un producto de condensación de óxido de etileno-alcohol graso, es diluido con agua a 4000 cm³, a cuyo efecto se adiciona aún 1 cc/l de ácido acético (al 40%) y 1 g/l de un producto de condensación de óxido de etileno-alcohol graso. En este baño tintóreo se tiñe 100 g de hilo de fibra de poliéster durante 1/2 a 1 hora, a 115-132°, obteniéndose

10. al efecto una coloración roja de muy buena solidez a luz y 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 comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =



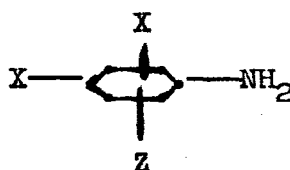
N O T A

2 4 5 0 6 8

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 53 621 del 11 de Diciembre de 1957 y 66 059 del 12 de Noviembre de 1958, existiendo en ambas unidad de invención.

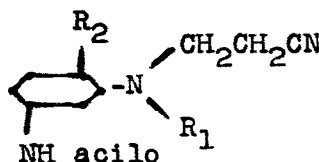
5. 1. Procedimiento para la preparación de azocolorantes, caracterizado porque se copula una amina diazotada de la serie de los bencenos con una monoamina de la serie bencénica que copula en posición para con respecto al grupo amino, en cuyo grupo amino está substituído un átomo de hidrógeno por un radical cianoalkilo y el otro átomo de hidrógeno por un alkilo eventualmente substituído, y que presenta en posición meta con respecto a este grupo amino un grupo acilamino alifático, a cuyo efecto los componentes están libres de grupos ácidos de poder hidrodisolvente.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como diazocomponente una amina de fórmula



20. en la que significan X, Y y Z átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alkilo, alcoxi, nitro, ciano, acilamino o alkilsulfonilo.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como azocomponente aminas de fórmula





2 45868

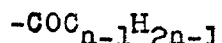
en la que significan

acilo un radical acilo alifático que contiene a lo sumo 6 átomos de carbono,

5. R₁ un radical alkilo u oxialkilo que contiene a lo sumo 4 átomos de carbono, y

R₂ un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alkilo o alcoxi que a lo sumo contiene 4 átomos de carbono.

10. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque acilo en la fórmula indicada significa un radical de fórmula



en la que n significa un número entero por valor de a lo sumo 6.

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

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 13 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 de Diciembre de 1958

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

20. p.a.

JOSE MARIA MUJALLES