



28

255367

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOAZOCOLORANTES
HIDROSOLUBLES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME,
domiciliada en BASILDA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a valiosos colorantes
monoazoicos exentos de grupos de ácido sulfónico que contienen
un grupo de amonio cuaternario y un grupo carboxilo en enlace
alifático. De interés particular son los colorantes, cuyo com-
5. ponente diazoico contiene los grupos de amonio cuaternarios
como eslabón de un heterociclo, y cuyo azocomponente contie-
ne el grupo carboxilo en enlace alifático.

Se llega a los nuevos colorantes, tratando un monoazo-
colorante que es libre de grupos de ácido sulfónico y que pre-
10. senta un grupo amino, con medios alquiladores, a cuyo efecto

255367



han de ser seleccionadas las materias de partida de modo que en la molécula de colorante terminada esté presente un grupo carboxilo en enlace alifático.

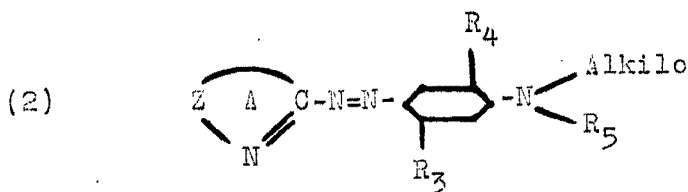
5. Como azocolorantes de partida son utilizados, preferentemente, colorantes monozoicos exentos de grupos de ácido sulfónico, de fórmula



en la que significan

- Z la agrupación atómica necesaria para el cierre del anillo A en un heteroanillo de 6, o preferentemente, 5 eslabones, y
10. R₂ un radical arilo que presente en posición para con respecto al grupo azo un grupo oxi, o preferiblemente, un grupo amino.

- En tanto que el grupo carboxi no esté presente ya en el colorante de partida, han de ser seleccionados como medios alkiladores tales que estén aptos para introducir radicales carboxialkilo, por ejemplo beta-propiolactona. Como colorantes de partida se indican particularmente los de fórmula
- 15.



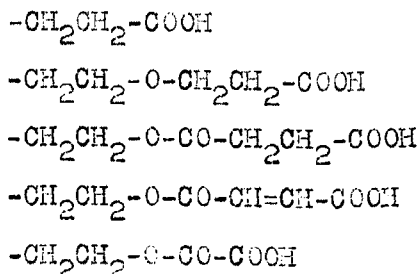
en la que significan

20. R₃ un átomo de H, un grupo alkilo o alcoxi de bajo peso molecular, o un grupo acilamino alifático,
- R₄ un átomo de H, un grupo alkilo o alcoxi de bajo peso molecular, y

255367

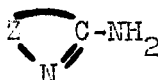


R₅ un radical alifático, por ejemplo un radical alquilo de bajo peso molecular, o un radical de fórmula



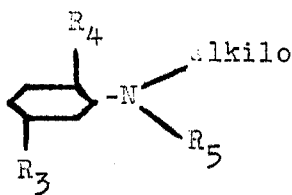
Los colorantes de partida de fórmula 1 y 2 son obtenidos, convenientemente, mediante copulación del diazocompuesto de una amina de fórmula

(3)



en la que Z tiene la significación indicada, con un componente azoico, por ejemplo un oxi- o preferentemente aminobenceno que copula en posición para con respecto al grupo amina, particularmente un aminobenceno de fórmula

(4)



10. en la que R₃, R₄ y R₅ tienen el significado indicado. Como ejemplos de diazocomponentes apropiados se indica, particularmente los 2-aminobenzotiazoles:

- 2-aminotiazol,
- 2-amino-5-nitrotiazol,
- 2-amino-4-feniltiazol,
- 2-aminobenzotiazol,
- 2-amino-6-metoxibenzotiazol,

15.

255367 FANC



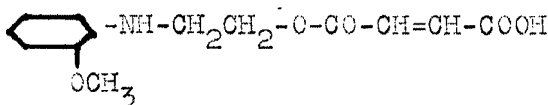
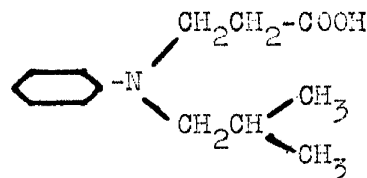
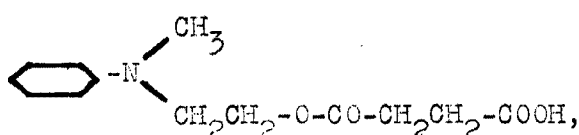
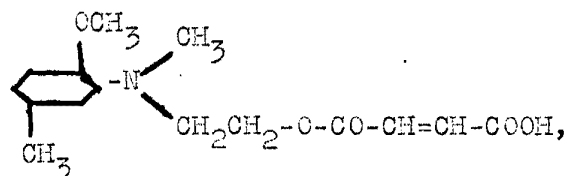
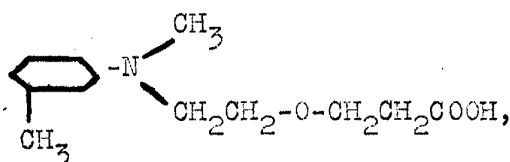
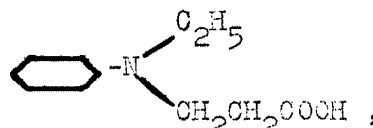
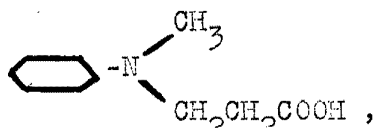
- 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- 2-amino-6-metilbenzotiazol,
- 2-amino-6-acetilaminobenzotiazol,
- 2-amino-7-cloro-5-metilbenzotiazol.

5. Como ejemplos de otras aminas heterocíclicas se indican los siguientes:

- 2-amino-tio-(1)-diazol-(3,4)
- 2-amino-5-metil-tio-(1)-diazol-(3,4)
- 3-amino-1,2,4-triazol

10. 5-aminotetrazol
2-aminobencimidazol
3-aminoindazol

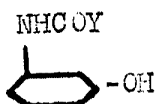
Como ejemplos de azocomponentes apropiados se indican los siguientes:



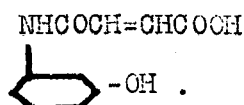
15. Como azocomponentes entran en consideración, asimismo, oxibencenos, particularmente los de fórmula



255367



en la que Y significa un radical alifático, por ejemplo los compuestos de fórmula



5. La diazotación de los diazocomponentes mencionados puede tener lugar según métodos de por sí conocidos, por ejemplo con ayuda de ácido mineral, por ejemplo con una solución de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.

10. La copulación puede efectuarse igualmente de modo de por sí conocido, por ejemplo en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias tampón similares que influyen en la velocidad de copulación.

15. La alquilación de aquellos azocolorantes de partida que contienen ya un grupo carboxilo en enlace alifático, tiene lugar, convenientemente, con halogenuros de alquilo o aralquilo, o con los ésteres alquílicos o aralquílicos del ácido sulfúrico, o con ácidos sulfónicos orgánicos. A título de ejemplos se indica:

Cloruro de metilo, bromuro o yoduro de metilo, cloruro de bencilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, metiléster bencensulfónico, etil- o butiléster p-toluensulfónico.

20. Para la alquilación de azocolorantes de partida exentos de grupos carboxilo, se utiliza convenientemente lactona de ácido beta-propiónico. La alquilación tiene lugar, conveniente-

255367

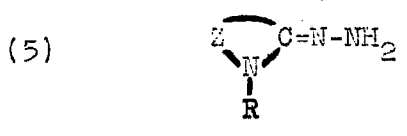
23

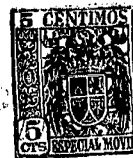


- mente, en un disolvente orgánico indiferente, por ejemplo hidrocarburos, como benceno, tolueno, o xileno, halógenohidrocarburos, como tetracloruro de carbono, tetracloroetano, clorobenceno, o-diclorobenceno, o nitrohidrocarburos como nitrometano, nitrobenceno, o nitronaftalina. También amidas de ácidos o nitrilos como dimetilformamida o acetonitrilo pueden ser utilizados. En lugar de un disolvente indiferente también se puede utilizar un exceso grande en medio de alquilación. En este caso, desde luego, hay que tener cuidado de que la mezcla no se caliente excesivamente, puesto que la reacción es intensamente exotérmica. A pesar de ello es necesario en la mayoría de los casos, especialmente en presencia de disolventes orgánicos, calentar la mezcla reaccional desde el exterior, para poner en marcha la reacción. En casos especiales se puede llevar a cabo la alquilación también en medio acuoso, o con empleo de un alcohol.

En los azocolorantes que contienen solamente átomos de nitrógeno terciarios en el radical alifático, el medio de alquilación causa únicamente una cuaternización del átomo de nitrógeno, por lo tanto la formación de un grupo de amonio cuaternario. Si el azocolorante contiene grupos amino primarios o secundarios en enlace alifático, entonces tiene lugar primero alquilación en la amina terciaria y luego cuaternización. Para el logro de buenos rendimientos es conveniente en cada caso, utilizar un exceso en medio de alquilación.

Según una modificación del presente procedimiento se llega a las mismas sustancias finales, si se copula una hidrazona heterocíclica de fórmula

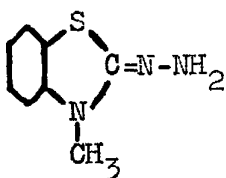




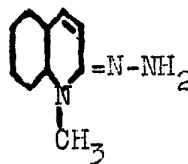
205367

en la que R significa un radical alifático, con un componente azoico en presencia de oxidantes, a cuyo efecto los componentes son seleccionados de tal modo que la molécula de colorante libre contiene por lo menos un grupo carboxilo en enlace alifático. Como azocomponentes son utilizados preferiblemente los antes mencionados. Como ejemplos de hidrazonas se indican las de fórmula

5.



o



10.

Como oxidantes apropiados se indica oxígeno del aire peróxido de hidrógeno, hipocloritos, persulfatos, perboratos, sales de hierro (III), de cobre (II), o cianuros férricos.

15.

Con empleo de disolventes orgánicos indiferentes las sales de colorante se precipitan en la reacción, pudiendo ser aisladas mediante filtración. El disolvente puede ser eliminado también por destilación, por ejemplo al vacío o con vapor de agua.

20.

La purificación de las sales de colorante tiene lugar, convenientemente, mediante disolución en agua, a cuyo efecto pueden ser separados por filtración como residuo insoluble colorantes de partida, eventualmente no transpuestos. De la solución acuosa puede segregarse otra vez el colorante mediante adición de sales hidrosolubles, por ejemplo cloruro sódico.

25.

Los colorantes obtenidos según el procedimiento contienen como anión, preferentemente, el radical de un ácido fuerte, por ejemplo del ácido sulfúrico o sus semiésteres o de un ácido arilsulfónico, o un ión de halógeno. Los aniones

255367 28 EN



- mencionados, introducidos según el procedimiento en la molécula de colorante, también pueden ser substituídos por aniones de otros ácidos inorgánicos, por ejemplo del ácido fosfórico, o de ácidos orgánicos, como por ejemplo del ácido fórmico, del ácido acético, del ácido cloroacético, del ácido oxálico, del ácido láctico, o del ácido tartárico. En ciertos casos también pueden ser utilizadas las bases libres. Las sales de colorante también pueden ser utilizadas en forma de sales dobles, por ejemplo con halogenuros del segundo grupo del sistema periódico, particularmente cloruro de cinc o de cadmio.

- Las sales de colorante obtenidas según la invención se prestan para la tintura y estampeción de los materiales más diversos, por ejemplo de las fibras celulósicas taninadas, seda, pelo, cuero, o fibras totalmente sintéticas particularmente poliacrilonitrilo o polímeros a base de dicianetileno asimétrico. También para fibras de poliésteres modificadas que contienen grupos ácidos resultan apropiados estos colorantes. Las tinturas obtenidas sobre estas fibras se distinguen por gran solidez a la luz e igualdad.

- 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.

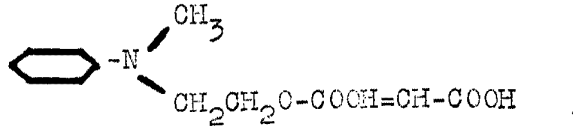
EJEMPLO 1.

- 5 partes de 2-aminotiazol son incorporadas por porciones en 30 partes de ácido sulfúrico concentrado en que han sido disueltas 3,5 partes de nitrito sódico. Mediante vertido sobre 200 partes de hielo se forme una solución amarilla clara.

- La solución diazoica así obtenida es dejada afluir a 0° en una solución de 12,45 partes del compuesto de fórmula

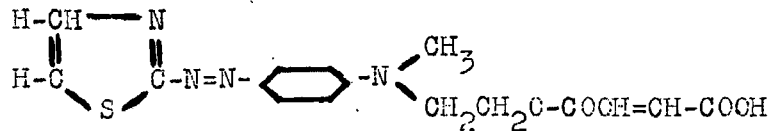


255367



200 partes de agua y 5 partes de una solución amoniacal acuosa el 24%.

Mediante adición de una solución de acetato sódico es precipitado el colorante. Corresponde a la fórmula

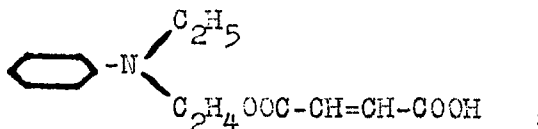


5. y representa después del secado un polvo verde que se disuelve en solución de sosa diluida en frío, dando color rojo.

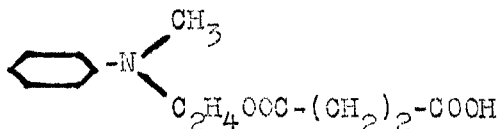
6 partes del colorante seco así obtenido son suspendidas en 120 partes de clorobenceno. Entonces se adiciona a 100° dentro de 20 minutos 3 partes de sulfato de dimetilo y se agita la mezcla a esta temperatura todavía durante una hora al reflujo. Después del enfriamiento se filtra por aspiración el precipitado formado separándolos del clorobenceno adherido por lavado con éter de petróleo, disolviéndolo en agua caliente y precipitando de la solución clara, filtrada a través de carbón animal, con cloruro de cinc.
10. El colorante hidrosoluble así obtenido representa un polvo azul que tiñe polisacrilonitrilo en tonos azules que tiran a rojo.

Si se toma en este ejemplo en lugar del azocomponente
15. citado, uno de fórmula
- 20.

255367



o

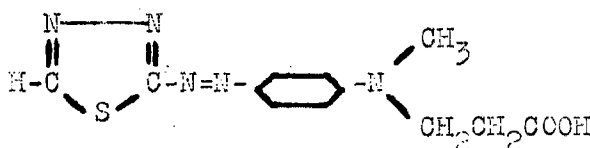


o N-metilo, N-carboxietil-aminobenceno, entonces se obtiene colorantes de propiedades similares.

E J E M P L O 2.

5. 5 partes de 2-amino-1,3,4-tiadiazol son disueltas en 150 partes de ácido sulfúrico de 40° Be y diazotadas a -5° con 35 partes de solución de nitrito al 10%. La solución diazoica clara es dejada afluir en una solución de sosa alcalina de N-metil-N-beta-carboxietilaminobenceno bajo intenso enfriamiento. Mediante adición de 15 partes de acetato sódico cristalizado es segregado el colorante de fórmula

10.



como polvo azul oscuro. 3 partes del mismo son cuaternadas como en el ejemplo 1. Mediante precipitación con sal común y cloruro de cinc se obtiene un polvo pardorrojizo que tiene poliacrilonitrilo en tonos de un violeta rojizo.

15. E J E M P L O 3.

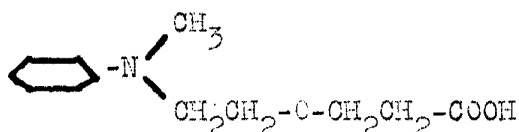
15 partes de 2-aminobenzotiazol son disueltas en 25 partes de ácido fórmico y añadidas a una solución enfriada de 110 partes de ácido sulfúrico al 96% y 50 partes de agua a cuyo



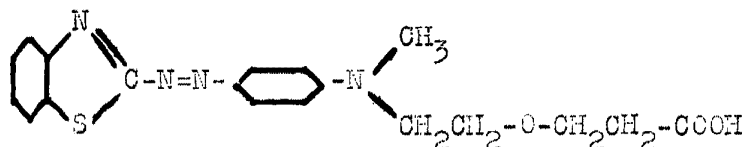
255367

281

efecto se precipita el sulfato de la base. Al mismo es añadi-
 da lentamente a gotas una solución de 6,9 partes de nitrito
 sódico en 50 partes de agua a -10° - -5° . La solución diazocica
 así obtenida es adicionada igualmente bajo enfriamiento con
 5. hielo a una solución de sosa alcalina que contiene 22,3 partes
 del compuesto de fórmula



Mediante edición de solución de acetato sódico saturada es
 precipitado el colorante de fórmula



como polvo rojo.

10. 10 partes del colorante así obtenido son custernadas
 según el ejemplo 1 con sulfato de dimetilo en clorobenceno.
 Se obtiene un polvo azul oscuro que tiñe poliacrilonitrilo
 en tonos azules que tiren a rojo.

El componente de copulación empleado en este ejemplo
 15. puede ser obtenido como sigue:

- 15,1 partes de N-etil-N-(beta-oxietil)-aminobenceno
 son mezcladas con 2 partes de solución de etilato sódico (5
 partes de sodio en 100 partes de etanol) y calentadas a $40 - 45^{\circ}$.
 Seguidamente se deje entrar a gotas 10 partes de acrilonitri-
 20. lo de tal manera que la temperatura reaccional no rebasa 60° ,
 dejando a continuación agitar aún durante algún tiempo a $40 -$



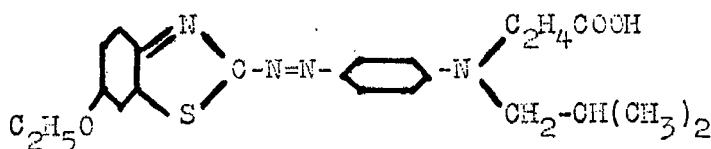
255367

45°.

5. El N-metil-N-cianoetil-oxietil-amidobenceno así obtenido es dejado entrar a gotas a 60° en una mezcla de 15 partes de ácido sulfúrico al 96%, 10 partes de agua y 5 partes de ácido acético glacial, agitando el conjunto durante 4 horas bajo reflujo. Después del enfriamiento son adicionadas 500 partes de agua y 30 partes de sosa. La solución clara es utilizada directamente para la copulación.

EJEMPLO 4.

10. 6 partes del colorante de fórmula



son cuaternizadas con 3 partes de sulfato de dimetilo como en el ejemplo 3. Se obtiene un polvo azul oscuro que tiñe poliacrilonitrilo en tonos azules que tiran a verde.

15. El N-isobutil-N-carboxietilaminobenceno, utilizado como componente de copulación, es obtenido como sigue:

20. 10 partes de N-isobutilaminobenceno, 6 partes de metiléster acrílico y 1 parte de ácido acético glacial son calentadas juntamente en la bomba tubular durante 15 horas a 130°. Después del enfriamiento es separado por destilación al vacío el producto reaccional. Hierve a 156 - 158°/9 mm de Hg.

25. 4,70 partes del N-isobutil-N-carboxietilaminobenceno así obtenido son calentadas en el reflujo con 50 partes de solución de hidróxido sódico alcohólico al 5% durante dos horas. Después de la adición de 600 partes de agua es utiliza-

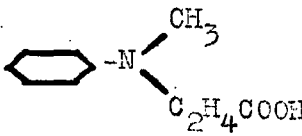
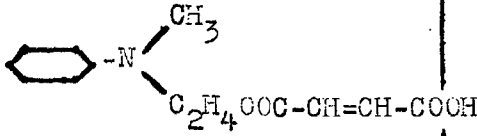
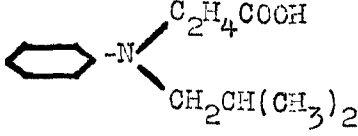
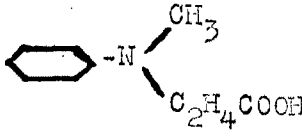
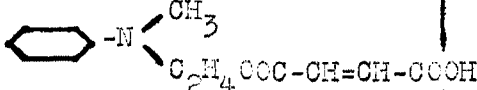
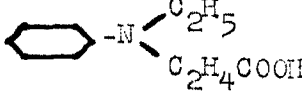
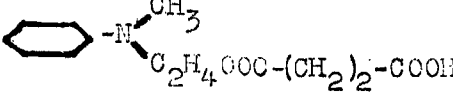
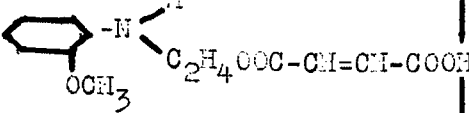
255367



de la solución para la copulación.

EJEMPLO 5.

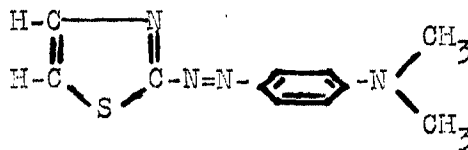
5. Las aminas mencionadas en la columna I de la Tabla siguiente, diazotadas según las indicaciones de los ejemplos 3 y 4 y copuladas con los azocomponentes indicados en la columna II, y custernadas con sulfeto de dimetilo, dan colorantes que tiñen las fibras de poliacrilonitrilo en los matices indicados en la columna III.

I	II	III
2-amino-6-acetamino-benzotiazol		azul que tira a rojo
"		azul
"		azul
2-amino-6-cloro-benzotiazol		violeta
"		azul
2-amino-6-metoxi-benzotiazol		azul
2-amino-6-etoxi-benzotiazol		azul
2-amino-6-etoxi-benzotiazol		azul

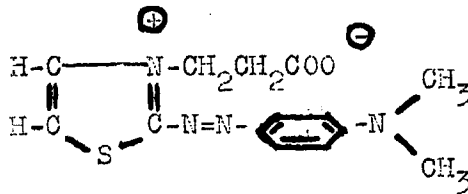
255367

EJEMPLO 6.

15 partes en volumen de lactona de ácido beta-oxipropiónico son mezcladas a 25° con 40 partes de agua de modo que esté presente una fase homogénea. En ésta son incorporadas en pequeñas porciones y bajo agitación 7 partes del colorante de fórmula



La composición es agitada aún a temperatura ambiente durante un tiempo prolongado, a cuyo efecto la primitiva suspensión roja de colorante vira a una solución intensamente violeta del colorante de fórmula supuesta



La solución es filtrada y sacudida repetidas veces con el mismo volumen de etiléster acético para la eliminación del material de partida aún invariado. La solución acuosa remanente, intensamente violeta, es concentrada al vacío a 70°. Se obtiene un jarabe violeta azulado que se disuelve en agua, dando color violeta y que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo de baño acético de un violado azulado.

EJEMPLO 7.

Una parte de la sal de colorante obtenible según el ejemplo 1 es disuelta en 500 partes de agua bajo adición de 5 partes de ácido acético al 40%. Se introduce 100 partes de hilo cocido a base de fibra cortada de poliacrilonitrilo en



este baño tintóreo, se aumenta la temperatura dentro de 1/4 de hora a ebullición y se hierve durante una hora. Al cabo de este tiempo el baño tintóreo ha quedado totalmente agotado; la tintura es enjugada y secada. Se obtiene un azul que tira a rojo de muy buena solidez a la luz.

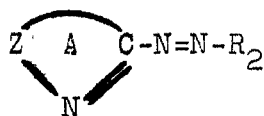
La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello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

= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad suiza nº 68 874 del 29 de Enero de 1959:

1. Procedimiento para la preparación de monozocolorantes hidrosolubles porque se trata con medios alkilizadores un monozocolorante de fórmula



en la que significan

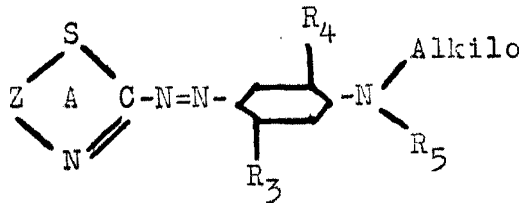
Z la agrupación atómica necesaria para el cierre del anillo A en un heteroanillo de 6, o preferentemente 5 eslabones, y



R_2 un radical arilo que presenta en posición para con respecto al grupo azo un grupo oxi, o preferentemente un grupo amino.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de monoazocolorantes de fórmula

5.



en la que significan

R_3 un átomo de hidrógeno, un grupo alkilo o alcoxi de

bajo peso molecular, o un grupo acilamino alifático

R_4 un átomo de hidrógeno, un grupo alkilo o alcoxi de bajo

10. peso molecular, y

R_5 un radical alifático que contiene un grupo carboxilo, y

Z tiene la significación indicada.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se parte de tales azocolorantes de fórmula indicada en la que A significa un radical de benzotiazol.

15.

4. Procedimiento para la preparación de monoazocolorantes hidrosolubles.

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

20.

Madrid, a 28 de Enero de 1960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

J. M. ISERN MURILLES