

283366

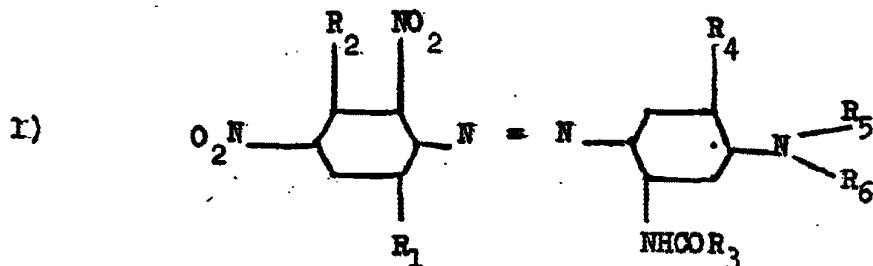
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES MONO-
AZOICOS INSOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza
CIBA, SOCIETE ANONYME, residente en BALE (Suiza).

= - =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos y valiosos co-
lorantes monoazoicos insolubles en agua de la formula



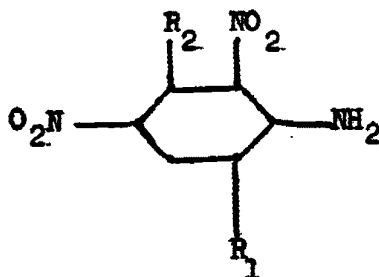


en la que

283366

5. R_1 significa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, alquilo, trifluonitrilo, ciano o nitro,
- R_2 significa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, un grupo alquilo, trifluometilo o alcoxi,
- R_3 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o cicloalquilo eventualmente sustituido, o un radical de benceno eventualmente sustituido,
10. R_4 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alcoxi,
- R_5 significa un grupo cianalcoxialquilo,
- R_6 significa un grupo alquilo, cianalcoxialquilo, o aciloxialquilo.
15. Se llega a los nuevos colorantes si se copula el compuesto diazo de una amina de la fórmula

2)



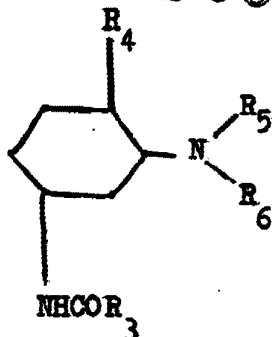
con un componente diazoico de la fórmula



13 D U

283366

3)



donde en las fórmulas indicadas R₁ a R₆ tienen la significación indicada.

Como ejemplos de componentes diazoicos adecuados son de citar las siguientes aminas:

- 5. 2,4-dinitroanilinas,
- 2,4-dinitro-6-cloro-o-bromo-anilina,
- 2,4-dinitro-6-metil-anilina,
- 2,4-dinitro-6-ciananilina,
- 2,4-dinitro-3,6-dicloroanilina,
- 10. 2,4-dinitro-3-trifluometil-6-cloroanilina,

En las aminas a utilizar como componentes de copulación de la fórmula (III), puede significar R₃ un grupo alquilo o alcoxi, así por ejemplo un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, ciclohexilo o un grupo alquilo sustituido, como por ejemplo clorometilo, metoximetilo o un grupo alquilo insaturado, como un grupo vinilo o propileno. Asimismo R₃ puede significar un átomo de hidrógeno o un grupo alcoxi, por ejemplo un grupo metoxi, etoxi o beta-cloroetoxi. R₅ significa, preferentemente un grupo cianoetoxialquilo, con



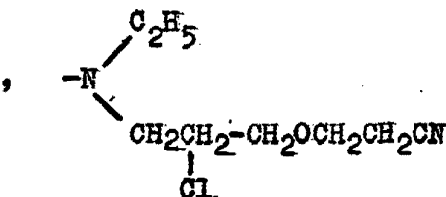
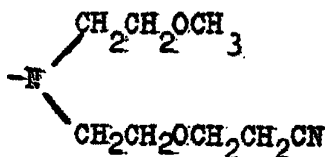
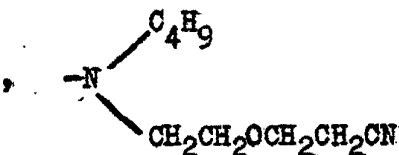
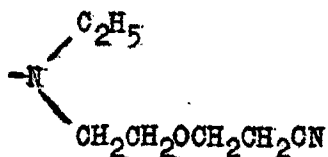
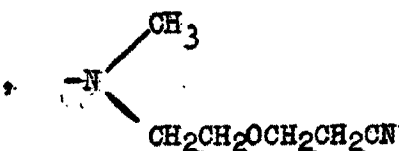
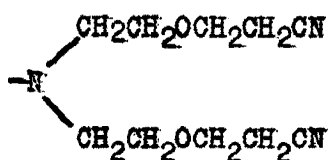
283366

lo cual el grupo alquilo puede mostrar por ejemplo uno o más grupos 2-cianoetoxi. Además del grupo cianoetoxi, el grupo alquilo puede mostrar todavía otros sustituyentes, por ejemplo átomos de halógeno. R₅ significa asimismo prefe-

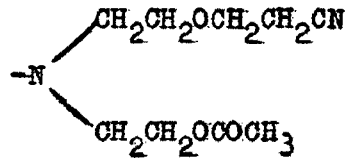
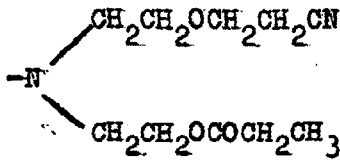
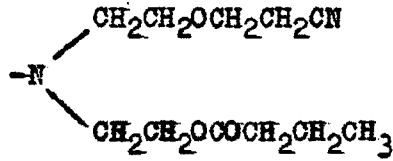
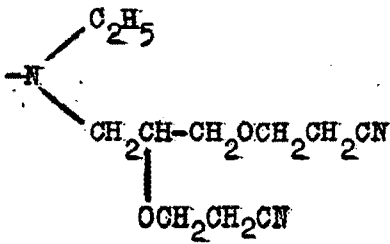
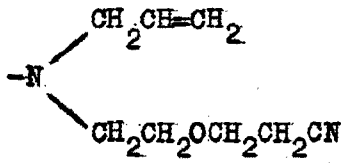
5. rentemente, un grupo cianoetoxialquilo, especialmente un grupo cianoetoxietilo; asimismo puede representar un grupo aciloxialquilo, preferentemente un grupo aciloxialquilo alifático, por ejemplo un grupo acetoxietilo o un grupo propionoxietilo o butiriloxietilo. El grupo



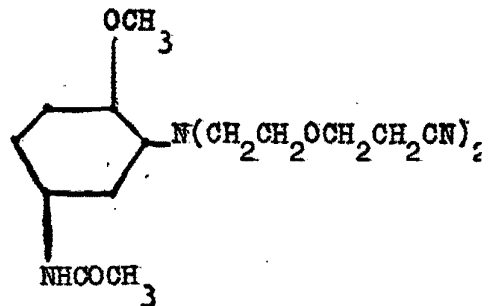
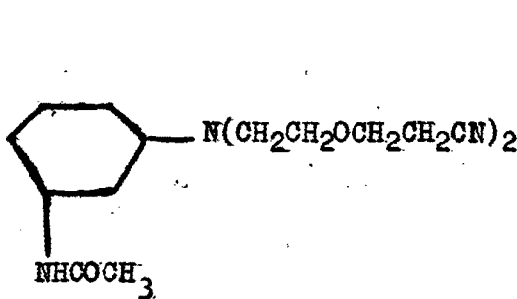
10. puede tener por ejemplo las siguientes significaciones:



283366

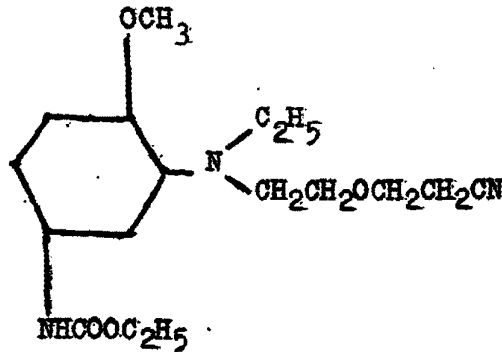
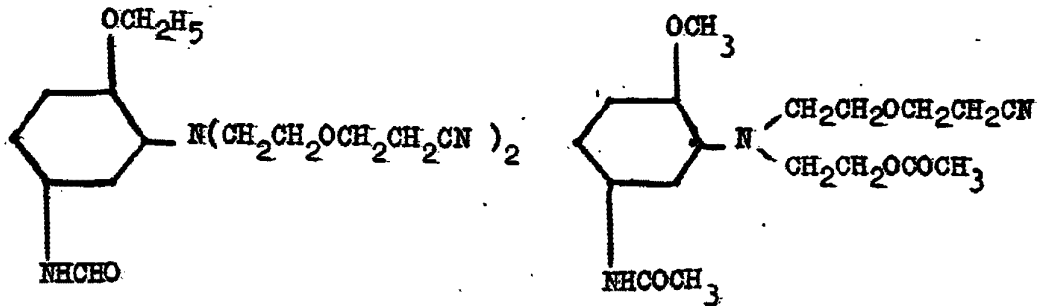


Como ejemplos son de citar los siguientes componentes azoicos:



283366

13 D



Los componentes azoicos arriba citados, pueden prepararse mediante adición de 1 a 2 moles de acrilonitrilo en las oxietilaniilinas correspondientes o mediante adición de un mol de acrilonitrilo en una di(oxialquil)aniilina correspondiente y acilación de la oxialquilcianoetoxialquilaniilina obtenida con un haluro o anhídrido carboxílico alifático.

5.

La diazación del compuesto diazoico mencionado puede realizarse según métodos de por sí conocidos, por ejemplo con ayuda de ácido mineral, especialmente ácido clorhídrico y nitrito sódico o por ejemplo con una solución de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.

10.

Asimismo la copulación puede efectuarse en forma de por sí conocida, por ejemplo en un medio desde neutro a áci-

283366

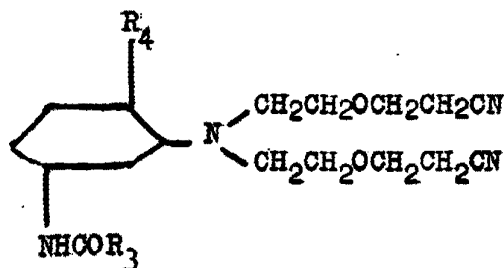


do, eventualmente en presencia de acetato sódico o similares influyendo en la velocidad de copulación la sustancia tampón o catalizadores, como por ejemplo piridina o sus sales.

5. Después de finalizada la reacción de copulación, los colorantes formados pueden separarse de la mezcla de copulación, por ejemplo mediante filtración, ya que ellos son practicamente insolubles en el agua.

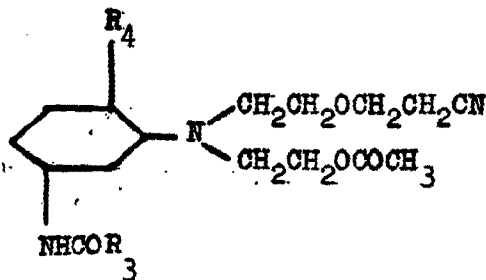
10. En lugar de un componente azoico definido puede también utilizarse una mezcla de 2 o más de los componentes azoicos de acuerdo con la invención, por ejemplo una mezcla de las aminas de la fórmula

4)



y

5)



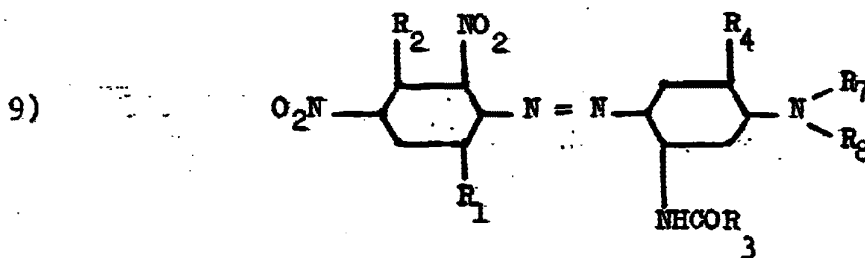


283360

se hace reaccionar con un agente de actuación, por ejemplo una mezcla equimolecular de anhídrido acético y acetato sódico según el procedimiento descrito en la Patente Norteamericana núm. 2.045.324.

- 5. Tales mezclas de colorantes pueden también prepararse, al copular un componente diazoico, de acuerdo con la invención con una mezcla de bases 7 y 8 y al acilar en la mezcla de colorante acabada grupos hidroxil libres todavía presentes. También pueden copularse mezclas de componentes azoicos,
- 10. que reaccionan únicamente mediante el radical acilo R_3CO , y un componente diazoico único, de acuerdo con la invención o mezclas de componentes diazoicos, que copulan mediante uno de los sustituyentes de reacción con un componente azoico único. Seguidamente también pueden alcanzarse las mezclas de colorante, mediante mezcla suplementaria de los colorantes de
- 15. acuerdo con la invención.

Según una variante del procedimiento, de acuerdo con la invención, se llega a los nuevos colorantes, si en los colorantes azoicos de la fórmula





3 DIC.

283366

en la que

R_1 a R_4 tienen la significación indicada,

R_7 significa un grupo hidroxialquilo y

R_8 significa un grupo alquilo, o cianalcoxialqui

lo

5.

se acila el grupo hidroxil existente en R_7 , por ejemplo mediante reacción con un anhídrido o un haluro carboxílico alifático.

10.

Los nuevos colorantes monoazoicos son apropiados tras transformación en una forma finamente dispersa característica para teñir fibras sintéticas, especialmente de poliésteres aromáticos. Se obtienen tinturas desde fuertemente rojas a azul verdosas de muy buena solidez a la luz y a la sublimación, Los nuevos colorantes se caracterizan también mediante una buena reserva de lana.

15.

Frente a los colorantes descritos en la Patente Francesa I.261.580, los colorantes preparados de acuerdo con la presente invención, se caracterizan, por el hecho de asimismo una buena extracción sobre fibras poliéster en baño de color alcalino y de dar teñidos exteriores de inmejorable solidez a la luz y reserva de lana.

20.

En los ejemplos siguientes, las partes, mientras no se indique lo contrario, significan partes en peso, los porcentajes tantos por cientos sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius.

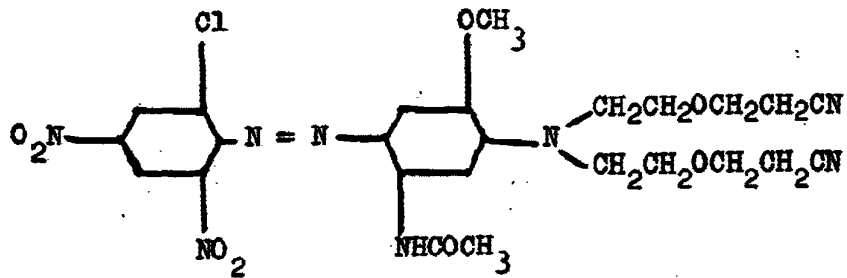
25.

E J E M P L O 1.

2,2 partes de 2,4-dinitro-6-cloroanilina se introdu-



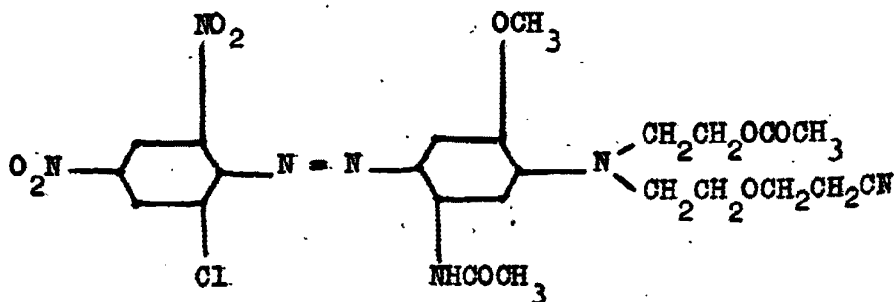
5. cen a 0-5° en 20 partes de ácido sulfúrico concentrado, en el cual se disolvieron 0,7 partes de nitrilo sódico, se agita a esta temperatura durante una hora y seguidamente se vierte en 50 partes de ácido acético glacial en el cual se disolvieron 3,8 partes de 3-acetamino-6-metoxi-N,N-bis(beta-cianoetoxi-etil)-anilina. Mediante adición de solución de acetato sódico saturado y algo de hielo precipita el colorante de la fórmula



10. y se separa mediante filtrado en el noche. El colorante dá en dispersión acuosa sobre fibras de poliester tinturas azules de buenas propiedades de solidez.

E J E M P L O 2.

15. 5,5 partes de 2,4-dinitro-6-cloro-2'-acetilamin-5'-metoxi-4'-N(hidroxi-etil)-N-(beta-cianoetoxi-etil)-amino-1,1'-azobenceno se calienta a reflujo hasta ebullición en 20 partes de anhídrido acético. Luego se trata la mezcla de reacción fría con 100 partes de metanol y seguidamente con 200 partes de agua. El colorante de la fórmula



Precipita y puede nucharse, se lava con agua y se seca.

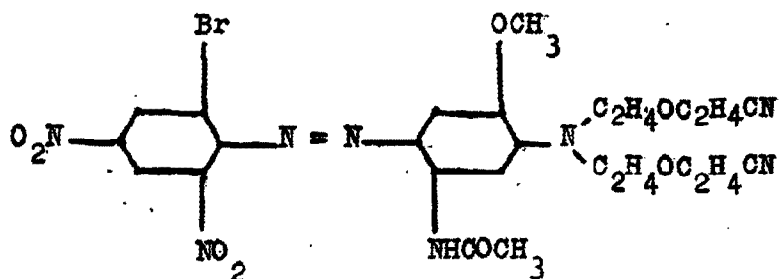
Este colorante tife en dispersión acuosa, fibras de poliéster en tonos azules de muy buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 3.

2,6 partes de 2,4-dinitro-6-bromoanilina se agregan a 0-5° en 20 partes de ácido sulfúrico concentrado, en el cual se disolvieron 0,7 partes de nitrito sódico, se agita a esta temperatura durante una hora, y seguidamente se reparte con hielo. Esta solución diazoica se vierte en una solución de 50 partes de ácido clorhídrico concentrado, en la cual se disolvieron 3,7 partes de 3-acetamino-6-metoxi-N,N-bis-(beta-cianoetoxietil)anilina. Mediante adición de acetato sódico precipita totalmente el colorante y se aísla mediante filtración. Presenta la fórmula



283338



y tinte en dispersión acuosa fibras de poliéster en tonos de color azules sólidos a la luz y a la sublimación.

5. En la columna I de la tabla siguiente, se citan una serie de otros componentes diazoicos, que diazoan según los datos de estos ejemplos y copulan con los componentes azoicos citados en la columna II, y dan colorantes, que tñen las fibras de poliéster en los tonos indicados en la columna III.

T A B L A

	I	II	III
Nº.	Componente diazoico	Componente azoico	Color
1			azul

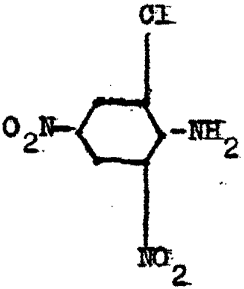
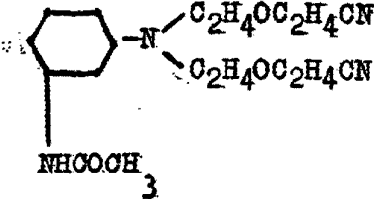
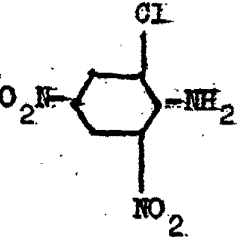
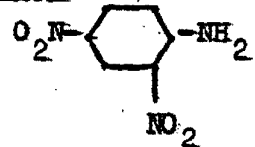
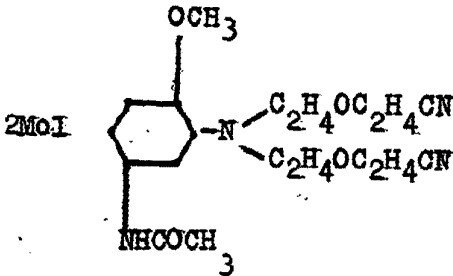
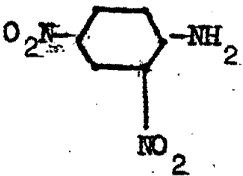
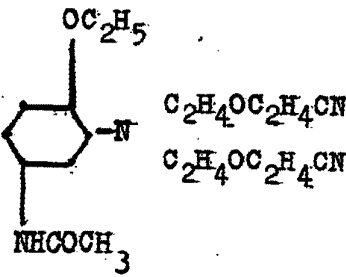


283366

	I	II	III
Nº	Componente diazoico	Componente azoico	Color
2			azul
3			azul
4			azul

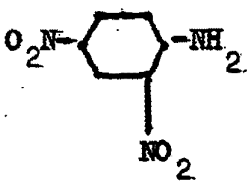
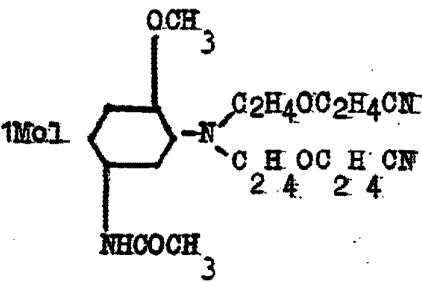
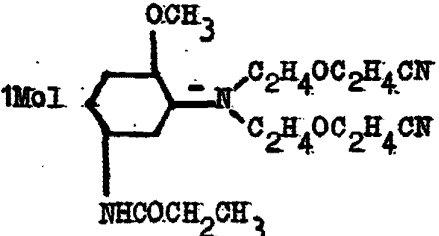


283366

	I	II	III
N ^o	Componente diazoico	Componente azoico	Color
5			violeta
6	<p>1MoI</p>  <p>+</p> <p>1MoI</p> 	 <p>2MoI</p>	azul
7			azul

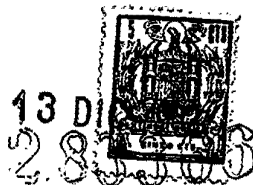


283366

	I	II	III
N ^o .	Componente diazoico	Componente azoico	Color
8	<p>2 Mol</p> 	<p>1 Mol</p>  <p>+</p> 	azul

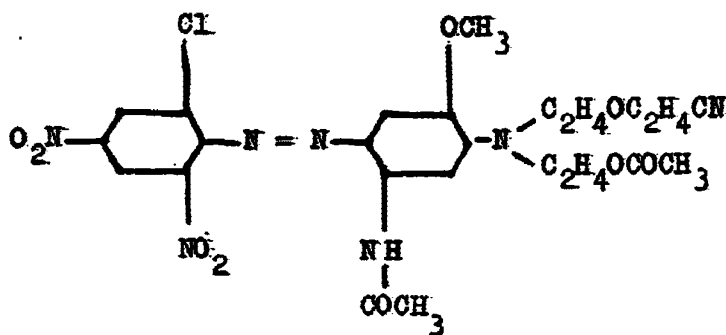
EJEMPLO 4.

2,2 partes de 2,4-dinitro-6-cloro-anilina se introducen a 0-5° en 20 partes de ácido sulfúrico concentrado, en el cual se disolvieron 0,7 partes de nitrito sódico, y se agita durante una hora. Tras verter sobre hielo la solución diazoica formada, que para 3,2 partes de 3-acetilamino-6-metoxi-N-beta-cianoetoxietil-N-oxietil-anilina se vierte en 50 partes de ácido clorhídrico 2n. Mediante adición de



acetato sódico precipita el colorante y se aísla mediante filtración.

5. 5 partes del colorante seco, así originado, se calientan a 110-120° durante una hora en 30 partes de anhídrido acético. Mediante adición de 20 partes de metanol y 200 partes de agua precipita el colorante de la fórmula



El colorante dá en forma dispersa adecuada coloraciones intensamente azules de muy buena solidez.

10. Si en lugar de los componentes de copulación arriba citados, se utilizan 3,6 partes de 3-acetilamino-6-metoxi-N,beta-cianoetiletotoxi-N-acetoxi-etilaniлина, se produce el mismo colorante.

EJEMPLO 5.

15. Se muele una parte de una pasta acuosa del colorante, de acuerdo con el ejemplo I, con aproximadamente una parte de lejía de celulosa al sulfito seca en un molino de rodillos para formar una masa fina con un contenido de colorante de aproximadamente el 10%.



283366 13 DIC 1952

- 100 partes del material fibroso de tereftalato de polietileno se purifican durante media hora en un baño que sobre 1000 partes de agua contiene de 1 a 2 partes de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecil-bencimidazol-disulfónico y
5. 1 parte de solución de amoníaco acuoso-concentrada. Seguidamente se lleva el material a un baño de color de 3000 partes de agua, al que se adiciona 1,5 partes en volumen de ácido acético al 80% y en el cual se dispesaron 10 partes de la pasta de colorante preparada de acuerdo con el párrafo primero bajo
10. adición de 54 partes de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecil-bencimidazol-disulfónico. La totalidad se calienta a 130^o en un recipiente a presión y luego se mantiene durante una hora a esta temperatura. Seguidamente se enjuaga bien y en caso necesario, se lava durante media hora a 60-80^o
15. con una solución que contiene sobre 1000 partes de agua, 1 parte de sal sódica del ácido bencil-mu-heptadecil-bencimidazol-disulfónico. Se obtiene una tintura azul de buena solidez.

= . =



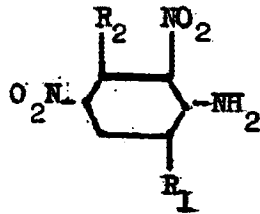
13 DIC 1962

283366

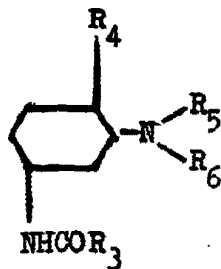
NOTA

5. Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes suizas núm. 14512/61 del 14 de Diciembre de 1.961, y núm. del 14 de Noviembre de 1.962.

I. Procedimiento para la preparación de colorantes monazoicos insolubles en el agua, caracterizado porque se copula el compuesto diazoico de una amina de la fórmula



con un componente azoico de la fórmula





en la que

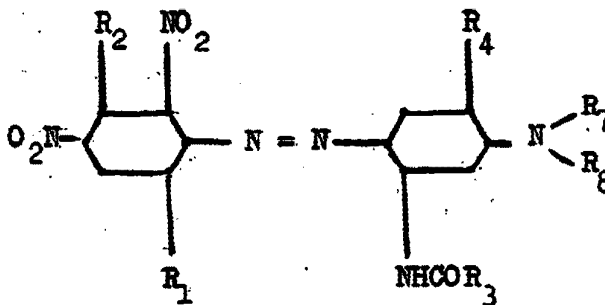
283366

R₃ y R₄ tienen la significación indicada y

X significa un grupo cianoetilo o un grupo acilo alifático.

5.

3. Variante del procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado, porque es un colorante azoico de la fórmula



en la que

R₁ a R₄ tienen la significación indicada

5.

R₇ significa un grupo oxialquilo y

R₈ significa un grupo cianocalcoialquilo,

se acila el grupo hidroxil existente en el radical R₇.

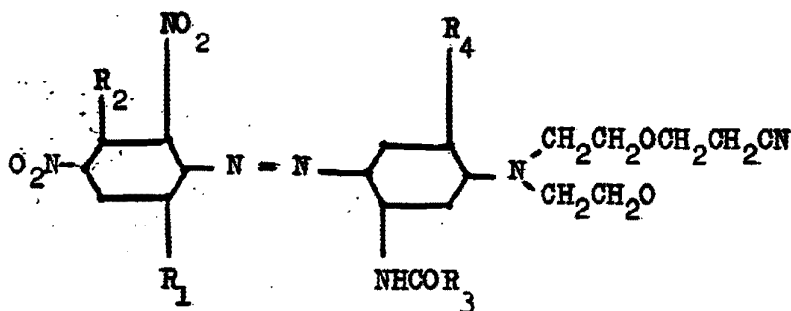
4. Procedimiento, conforme a lo definido en la rei-

283366

13 DIC



vindicación 3, caracterizado porque se parte de colorantes azoicos de la fórmula



5. Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos insolubles en agua.

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

Madrid, a 13 de Diciembre de 1.962.

CIBA, SOCIÉTÉ ANONYME.

p.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES

P.F.