



MAR 1963

Case 5048/E

286322

286322

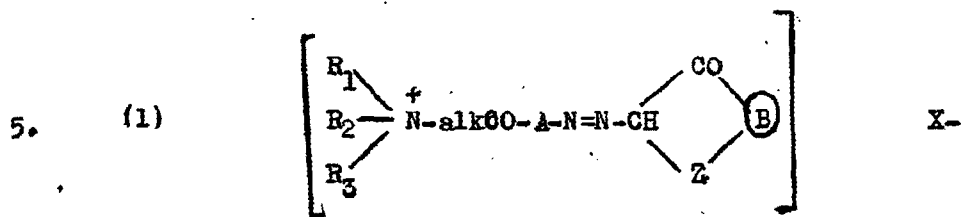
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES MONOAZOICOS SOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a valiosos colorantes monoazoicos solubles en agua que carecen de grupos de ácido sulfónico y que corresponden a la fórmula general



donde

10. A significa un radical bencénico,
alk significa un grupo alquileo, en particular ^{un} grupo

286322

22



grupo metileno o etileno

B significa un radical arileno,

R₁, R₂, y R₃ significan grupos alquilo, grupos cicloalquilo o grupos aralquilo monocíclicos, pudiendo R₁, R₂ y R₃ junto con el átomo de nitrógeno formar un anillo heterocíclico,

5.

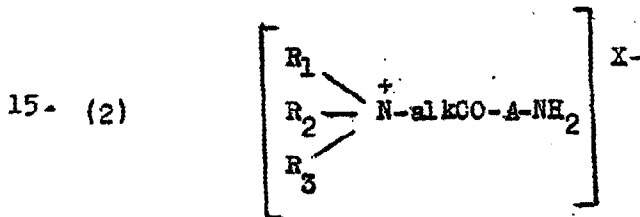
Z significa un grupo -CO-, -SO₂- o imino y

X significa un anión.

10.

Se llega a los nuevos colorantes:

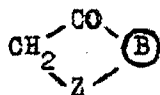
a) si se copula el compuesto diazónico de una amina de la fórmula



donde R₁, R₂, R₃, alk y A tienen el significado expuesto antes, con un compuesto de la fórmula

20.

(3)

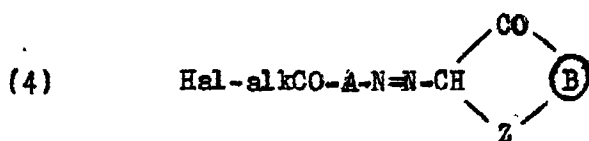


donde B y Z tienen el significado expuesto antes, para lo cual los componentes deben estar exentos de grupos de ácido sulfónico,

25. o bien

b) si se hace reaccionar un colorante de la fórmula general

286322



donde

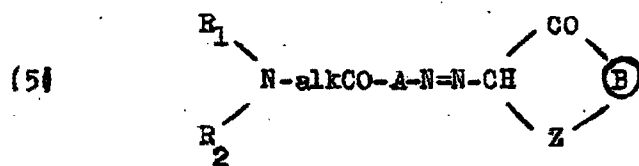
alk, A y B tienen el significado expuesto antes y Hal significa un átomo de halógeno, por ejemplo un átomo de cloro o un átomo de bromo,

5.

con una amina secundaria o terciaria, o bien

a) si se trata un colorante monoazoico de la fórmula general

10.



donde R₁, R₂, alk, A, B y Z tienen el significado expuesto antes,

15.

con agentes alquilantes.

Los aminobencenos de la fórmula (2) que entran en consideración para la modalidad a) del procedimiento aquí expuesto contienen el grupo amino de preferencia en posición para respecto al grupo -CO-. El núcleo bencénico A puede presentar como substituyentes ocasionales átomos de halógeno, grupos nitro, grupos de alquilo inferior o grupos de alooxi inferior. Para ejemplo cabe mencionar los compuestos siguientes:

20.

- la 4-amino-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona,
- la 4-amino-alfa-(N-cloro-trietilamino)-acetofenona,

25.

- la 4-amino-alfa-(N-cloro-piridino)-acetofenona,

286322

22 MAR 1953



- la 4-amino-3-metil-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona,
- la 4-amino-3-metoxi-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona,
- la 4-amino-3-cloro-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona,
- la 4-amino-3-bromo-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona,
- 5. - la 4-amino-2-cloro-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona,
- la 4-amino-2,5-dimetil-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona,
- la 4-amino-beta-(N-cloro-trimetilamino)-propiofenona,
- la 4-amino-beta-(N-cloro-piridino)-propiofenona,
- la 3-amino-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona,
- 10. - la 3-amino-4-metil-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona,
- la 4-amino-alfa-(N-bromo-dietil-benzoilamino)-acetofenona y
- la 4-amino-3-nitro-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona.

Estos componentes diazoicos pueden obtenerse por métodos conocidos, por ejemplo haciendo reaccionar acetilaminobenceno con cloruro de cloroacetilo o de cloropropionilo, sometiendo a reacción los cloracilaminobencenos así obtenidos con una amina terciaria y disociando el grupo acetilo.

La diazoación de los componentes diazoicos mencionados puede efectuarse por métodos ya de sí conocidos, por ejemplo con ayuda de ácido mineral, en particular ácido clorhídrico y nitrito sódico.

La copulación puede efectuarse también de manera ya conocida, por ejemplo en medio neutro o alcalino, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias amortiguadoras semejantes que influyen en la rapidez de copulación, o catalizadores, como por ejemplo la piridina o respectivamente sus sales.

Como componentes azoicos entran en consideración de preferencia los compuestos de la fórmula (3), donde B significa un radical bencénico o naftalínico en el que el grupo CO y Z se hallan en posición orto uno respecto a otro. Siempre que

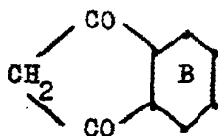
286322



B signifique un radical naftalínico, el grupo CO y Z pueden hallarse también en posición peri uno respecto a otro. Particular interés tienen como componentes azoicos las indandionas de la fórmula

5.

(6)



donde el radical bencénico B puede representar todavía otros substituyentes no acuosolubilizantes, por ejemplo átomos de halógeno o grupos de alquilo, alcoxi, nitro o carbalcoxi.

10.

Como ejemplos de componentes azoicos apropiados,

cabe mencionar:

- la 1,3-indandiona,

15.

- la monocloro-1,3-indandiona,

- la monobromo-1,3-indandiona,

- la mononitro-1,3-indandiona,

- la 5,6-dicloro-1,3-indandiona,

- 5,6-dibromo-1,3-indandiona,

20.

- la 2-carbetoxi-1,3-indandiona,

- la 5,6-dicloro-2-carbetoxi-1,3-indandiona,

- la 1,8-perinaftindandiona-(1,3),

- el indoxilo,

- el 5-cloro-indoxilo,

25.

- el 5-bromo-indoxilo,

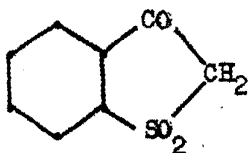
- el 2,5-dicloro-indoxilo,

- el 2,5-dibromoindoxilo y asimismo

- el dióxido de tioindoxilo de la fórmula

280322

22 MAR



Según la modalidad b) del procedimiento aquí ex-

5. puesto, se hacen reaccionar colorantes provistos de halogenaci-
lo, de la fórmula general (4), con aminas secundarias o terci-
arias, por ejemplo dimetilamina, trimetilamina, trietilamina,
oxietildimetilamina, trietanolamina, dimetilciclohexilamina o
piridina, de conveniencia por calentamiento en un exceso de la
amina y en presencia o ausencia de un disolvente. Los colorantes
10. de la fórmula (4) se obtienen ventajosamente por copulación del
compuesto diazótico de un aminohalogenacilobenceno, por ejemplo
4-amino-1-cloroacetilbenceno o 4-amino-1-beta-cloropropionilben-
ceno, con uno de los componentes diazóticos ya mencionados.
15. Para la modalidad c) del procedimiento aquí expuesto
son utilizables como materiales de partida los colorantes de la
fórmula (5) en que, de preferencia, R_1 y R_2 son radicales alquilo,
Estos colorantes se tratan con agentes alquilantes, de convenien-
cia con haluros de alquilo o aralquilo o con los ésteres alquílicos
20. o aralquílicos del ácido sulfúrico o de ácidos sulfónicos orgáni-
cos.
- Como ejemplos de agentes alquilantes cabe mencionar:
- el cloruro, el bromuro o el yoduro de metilo,
 - el cloruro de bencilo,
 - 25. - el borofluoruro de trimetiloxonio,
 - el sulfato de dimetilo,
 - el sulfato de dietilo,
 - el éster metílico del ácido bencensulfónico y
 - el éster etílico o butílico del ácido p-toluensulfónico.

286322



La alquilación se efectúa convenientemente por calentamiento en un disolvente orgánico indiferente, por ejemplo hidrocarburos de carbono como el benceno, el tolueno o el xileno, hidrocarburos halogenados como el tetracloruro de carbono, el tetracloroetano, el clorobenceno o el orto-diclorobenceno, o hidrocarburos nitrados como el nitrometano, el nitrobenceno o la nitronaftalina.

10. La purificación de las sales de colorantes se efectúa convenientemente por disolución en agua, separando en todo caso por filtración, en forma de residuo insoluble, al colorante de partida que no ha reaccionado. De la solución acuosa puede volver a precipitarse el colorante por adición de sales solubles en agua, por ejemplo cloruro sódico.

15. Los colorantes obtenidos según este procedimiento contienen como anión, de preferencia, el radical de un ácido fuerte, por ejemplo del ácido sulfúrico o de sus semiésteres, o de un ácido arilsulfónico o un ion de halógeno. Los mencionados aniones introducidos en la molécula del colorante según este procedimiento, pueden sustituirse también por aniones de otros ácidos inorgánicos, por ejemplo del ácido fosfórico o del ácido sulfúrico, o de ácidos orgánicos como por ejemplo el ácido fórmico o el ácido acético, el ácido cloroacético, el ácido oxálico, el ácido láctico o el ácido tartárico; en ciertos casos pueden emplearse también las bases libres. Las sales de colorante pueden emplearse también en forma de sales dobles, por ejemplo con haluros de los elementos del segundo grupo del sistema periódico, en particular el cloruro de zinc o de cadmio.

25. Las sales de colorante obtenidas según este invento sirven para teñir y estampar los más diversos materiales, por ejemplo fibras de celulosa curtidas con tanino, seda, orines,

30.



286322

- cuero o fibras totalmente sintéticas, en particular poliacrilonitrilo o cianuro de polivinilideno (Darvan). Las tinturas amarillas que se obtienen sobre estas fibras se distinguen por gran pureza del matiz y por excelente solidez a la luz. Poseen también
5. estos colorantes buena reserva para la lana, lo cual los hace aptos particularmente para teñir tejidos mixtos a base de poli-acrilonitrilo. Asimismo es notable la buena solidez de las tinturas obtenidas a la carbonización. Respecto a los colorantes comparables de la patente norteamericana 2.965.631 y de la patente
10. francesa 1.271.416, los colorantes obtenidos según este invento se distinguen por mejor reserva para la lana.

- En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas
15. en grados centígrados.

EJEMPLO 1

- A temperatura de 0 a 5°, se diazoan en 100 partes de agua 22,85 partes de 4-amino-alfa(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona con 25 partes de ácido clorhídrico al 30% y 6,9 partes
20. de nitrito sódico. Se hace afluir la solución diazoica a una solución, de reacción débilmente alcalina, de 14,6 partes de alfa, gamma-dicetohidrindeno en 200 partes de agua y 8 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, a temperatura de 0-5°.
- Al mismo tiempo que se añade la solución diazoica se introducen
25. 25 partes de carbonato sódico en forma de solución al 10% de modo que la masa de copulación permanezca siempre débilmente alcalina.

Terminada la copulación, se precipita el colorante

22

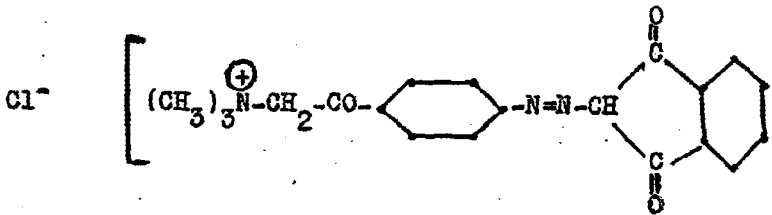


286322

por completo mediante la adición de 20 partes de cloruro sódico y se le separa. Para purificarlo, se le disuelve otra vez en 500 partes de agua caliente, se filtra la solución con carbón activo y se precipita el colorante puro con 20 partes de cloruro sódico.

5.

El nuevo colorante de la fórmula



constituye un polvo amarillo, que se disuelve en agua dando coloración intensamente amarilla y que tinte las fibras y los tejidos de poliacrilonitrilo con matices amarilloverdosos, de muy buenas propiedades de solidez.

15.

Si en lugar de la 4-amino-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona se emplean la 4-amino-alfa-(N-bromo-trimetilamino)-acetofenona, la 4-amino-alfa-(N-sulfato-trimetilamino)-acetofenona o la 4-amino-beta-(N-cloro-trimetilamino)-propiofenona, se obtienen colorantes de las mismas buenas propiedades.

20.

EJEMPLO 2

Se diazoan 16,95 partes de 4-amino-alfa-cloroacetofenona y se copulan en solución alcalina de carbonato sódico con 14,6 partes de 1,3-indandiona, a 0-5°. Se aísla el colorante monoazoico completamente precipitado y se le deslíe, a 20-25°, en 600 partes de una solución de trimetilamina al 20%. Cuando se ha originado una pasta homogénea, se la calienta durante 3 horas a 80-85° y se prosigue la agitación durante una hora todavía a dicha temperatura.

25.

286322

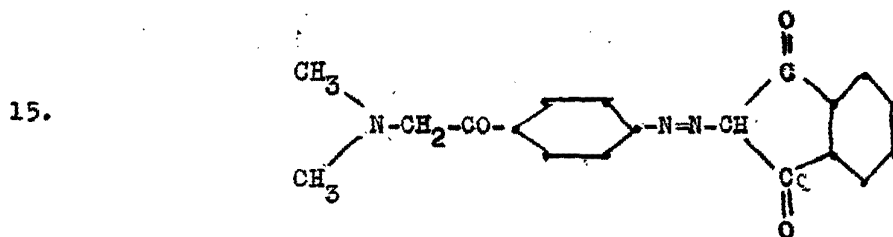


5. A continuación se incorpora la masa reaccional a 2000 partes de agua, se acidifica ligeramente con ácido clorhídrico y se calienta hasta ebullición, se trata con carbón activo la solución ligeramente turbia y se la filtra. Del filtrado líquido se precipita con cloruro sódico el colorante puro, que es separado y secado. Este colorante corresponde exactamente al obtenido según el ejemplo 1.

10. Se llega a colorantes con las mismas buenas propiedades si, en lugar de trimetilamina, se hace reaccionar trietilamina, oxietil-dimetilamina o piridina.

EJEMPLO 3

Se deslían por agitación 33,5 partes del colorante de la fórmula



20. en 500 partes de clorobenceno. A 110-115°, se instala en el curso de 30 minutos la mezcla de 14 partes de sulfato de dimetilo y 25 partes de clorobenceno. A continuación se agita todavía durante 2 horas a 110-115°.

25. Después del enfriamiento, se separa por succión el colorante precipitado y se le disuelve en agua hirviente. La solución de colorante se filtra con carbón activo para purificarla y del filtrado se precipita con cloruro sódico el colorante. Este, una vez seco, corresponde exactamente al obtenido según el ejemplo 1.

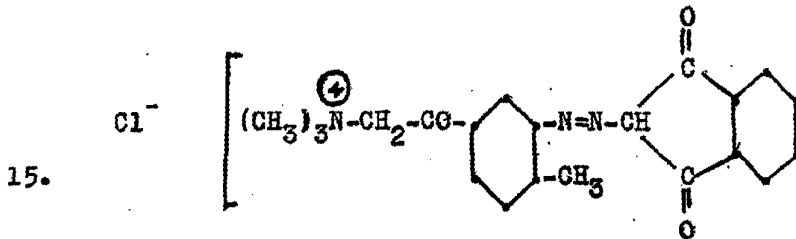
286322



EJEMPLO 4

- Se diazoan 24 partes de 3-amino-4-metil-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona y se las copula en solución de reacción débilmente alcalina con 14,6 partes de 1,3-indandiona. Terminada la copulación, se precipita por completo el colorante mediante adición de cloruro sódico y se le separa. Para purificarlo, se le disuelve en agua caliente y se filtra la solución con carbón activo. Del filtrado se precipita, por adición de cloruro sódico, el colorante puro, que es separado por succión y secado.

El nuevo colorante, de la fórmula



constituye un polvo amarillo, que se disuelve en agua dando coloración intensamente amarilla y que tiñe las fibras y los tejidos de poliacrilonitrilo con matices amarilloverduscos de muy buenas propiedades de solidez.

20. Si en lugar de la 1,3-indandiona se emplea la 4-cloro-1,3-indandiona o la 5,6-dicloro-1,3-indandiona, se obtienen colorantes con las mismas buenas propiedades.

22 MAR.

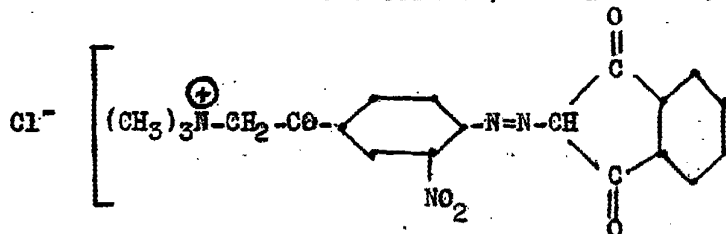


EJEMPLO 5

286322

Se diazoan 27,35 partes de 3-nitro-4-amino-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona y se las copula en solución débilmente alcalina con 14,6 partes de 1,3-indandiona. Terminada la copulación, se precipita completamente el colorante por adición de cloruro sódico y se le separa. Para purificarlo, se disuelve el colorante bruto en agua caliente y se le clarifica con carbón activo. Del filtrado se precipita por adición de cloruro sódico el colorante puro, que es separado por filtración y secado.

El nuevo colorante, de la fórmula



15. constituye un polvo amarillo, que se disuelve en agua dando coloración intensamente amarilla y que tinte las fibras y los tejidos de poliacrilonitrilo con matices amarillos de muy buenas propiedades de solidez.

20. Si como componentes de diazoación se emplean la 3-cloro-4-amino-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona o la 3-bromo-4-amino-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona, se obtienen colorantes con las mismas buenas propiedades.

286322

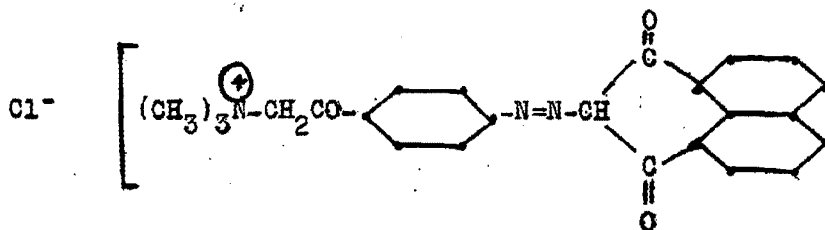


EJEMPLO 6.

Se diazoan 22,85 partes de 4-amino-alfa-(N-clorotri-
metilamino)-acetofenona y se las copula en solución débilmente
alcalina con 19,6 partes de 1,8-perinaftindandiona-(1,3), a 0-5°.

5. Se separa el colorante bruto completamente precipitado y se le di-
suelve en agua hirviente. Se agita la solución con carbón activo
y se la clarifica por filtración. Del filtrado se precipita por
completo, con cloruro sódico, el colorante puro, que es filtrado
por succión y secado.

10. El nuevo colorante, de la fórmula



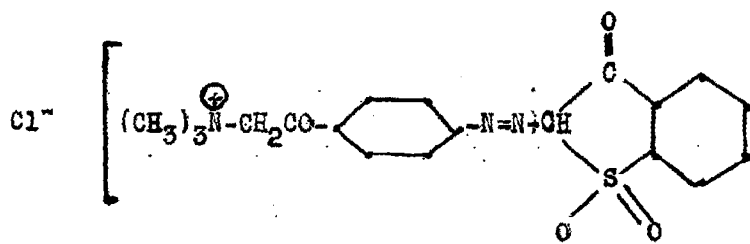
15. constituye un polvo amarillo, que se disuelve en agua dando co-
loración intensamente amarilla y que tieñe las fibras y los teji-
dos de poliacrilonitrilo con matices amarillos de muy buenas pro-
piedades de solidez.

EJEMPLO 7

20. Se diazoan 22,85 partes de 4-amino-alfa-(N-clorotri-
metilamino)-acetofenona y se las copula en solución débilmente
alcalina con 18,2 partes de dióxido de tinindoxilo. Se precipi-
ta por completo el colorante con cloruro sódico y se le separa.
Para purificarlo, se le disuelve en agua hirviente, se le agita
25. con carbón activo, se filtra y se le precipita por adición de clo-
ruro sódico. Luego se le aísla y se le seca.

286322

El nuevo colorante, de la constitución 22 MAR.



constituye un polvo amarillo, que se disuelve en agua dando coloración intensamente amarilla y que tiñe las fibras y los tejidos de poliacrilonitrilo con matices amarillos, de muy buenas propiedades de solidez.

10. EJEMPLO 8

15. 1 parte del colorante obtenido según el ejemplo 1 se disuelve en 5000 partes de agua con adición de 2 partes de ácido acético al 40%. En este baño tintórico se introducen a 60° 100 partes de hilo desecado, a base de fibras cortadas de poliacrilonitrilo, se aumenta la temperatura hasta 100° en el curso de media hora y se tiñe durante una hora a temperatura de ebullición. Luego se enjuaga bien la tintura y se la seca. Se obtiene una tintura amarilloverdusca, de muy buena solidez a la luz, a la sublimación y al lavado. Muy valioso es el hecho de que la

20. lana tratada al mismo tiempo se mantiene reservada por completo.



N O T A

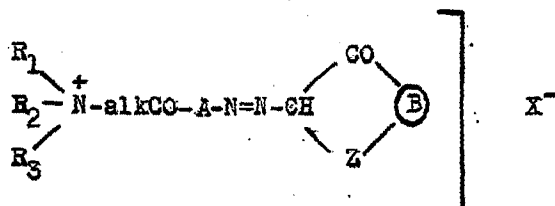
280322

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de las patentes suizas núms. 3532/62 del 23 de Marzo de 1962, y 2143/63 de 20 de Febrero de 1963, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para preparar colorantes monoazoicos solubles en agua que corresponden a la fórmula

10.



donde

A significa un radical bencénico,

alk significa un grupo alquileno, en particular un grupo metileno o etileno,

15.

B significa un radical arilo,

R₁, R₂ y R₃ significan grupos alquilo, grupos cicloalquilo o grupos aralquilo monocíclicos, pudiendo R₁, R₂ y R₃ junto con el átomo de nitrógeno formar un anillo heterocíclico,

20.

Z significa un grupo -CO-, -SO₂- o imino y

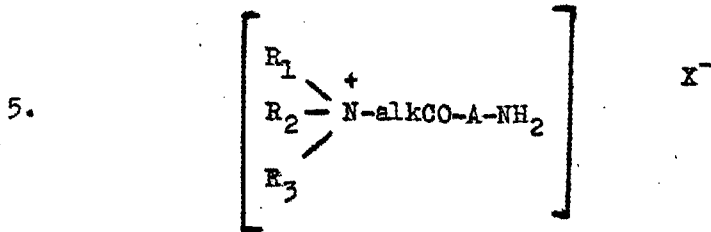
X significa un anión,

286322



caracterizado por el hecho de que:

a) se copula el compuesto diazoico de una amina de la fórmula



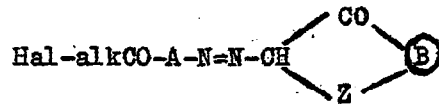
donde R_1 , R_2 , R_3 , alk y A tienen el significado expuesto antes, con un compuesto de la fórmula



donde B y Z tienen el significado expuesto antes, para lo cual los componentes han de estar exentos de grupos de ácido sulfónico,

15. o bien

b) se hace reaccionar un colorante de la fórmula general



donde

20. alk, A y B tienen el significado expuesto antes y Hal significa un átomo de halógeno, por ejemplo un átomo de cloro o un átomo de bromo,

con una amina secundaria o terciaria,

o bien

25. c) se trata un colorante monoazoico de la fórmula general

