



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 MONOAZOICOS SOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha hallado, que se obtienen colorantes monoazoicos, valiosos, solubles en agua, de la fórmula



en la que

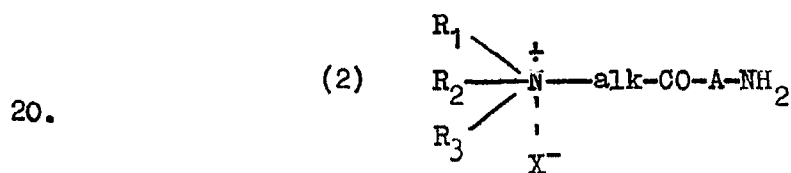
A significa un radical bencénico,



5. B significa un radical amino- o hidroxinaftalínico, que esta enlazado al grupo azo en posición para a los grupos amino o hidroxilo y que muestra en una de las posiciones restantes del núcleo de naftalina, un grupo sulfonamídico, de éster de ácido sulfónico o sulfónico, y a lo sumo todavía otro sustituyente no soluble en agua, como átomos de halógeno, grupos hidroxilo o alcoxi,

10. Alk significa un radical alquilénico,
R₁, R₂ y R₃ significan grupos alquílicos, cicloalquílicos o aralquílicos, y en donde R₁, R₂ y R₃ pueden formar junto con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico, y

15. X significa un anión,
cuando a) el compuesto diazoico de una amina de la fórmula



se copula con una hidroxinaftalina o aminonaftalina, que muestra en una de las posiciones restantes un grupo de amida de ácido sulfónico, de éster de ácido sulfónico o sulfónico y a lo sumo todavía otro sustituyente no soluble en agua, o b) se hace reaccionar un colorantes monoazoico de la fórmula



halógeno, un grupo alquilo o alcoxí, y
n significa el número 1 ó 2.

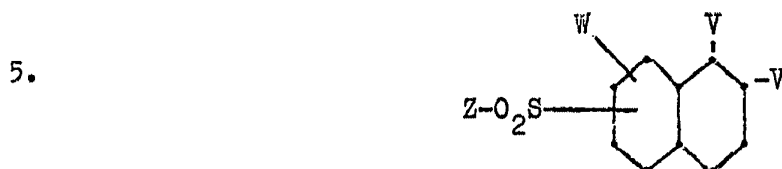
El grupo amino en el núcleo bencénico, se halla de preferencia en posición para al grupo carbonilo.

5. Como ejemplo se citan las aminas siguientes:
- la 4-amino-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona,
 - la 4-amino-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona,
 - la 4-amino-alfa-(N-cloro-piridino)-acetofenona,
 - 10. 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,
 - la 4-amino-2-cloro-alfa-(N-cloro-trimetilamino)-acetofenona,
 - 15. 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,
 - 20. la 4-amino-alfa-(N-bromo-dietil-bencilamino)-acetofenona.

- Estos compuestos pueden obtenerse según métodos conocidos, por ejemplo mediante reacción de acetilaminobenceno con cloruro cloroacetílico o cloropropionílico y reacción de los cloroacilaminobencenos así obtenidos con una amina terciaria y escisión del grupo acetílico.
- 25.



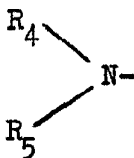
Como componentes azoicos se utilizan de preferencia compuestos de la fórmula



en la que

10. una V significa un átomo de hidrógeno o un sustituyente reemplazado por un grupo diazónico,
la otra V significa un grupo amino eventualmente sustituido mediante un radical alquílico o hidroxialquílico,
15. W significa un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo,
Z significa un grupo alquílico, hidroxialquílico, alcoxi, alcoxialquílico o fenoxi o un grupo de la fórmula
- 20.

25.





donde

- R_4 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, hidroxialquílico o alcoxialquílico, y
- R_5 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, hidroxialquílico, alcoxialquílico o fenílico, y donde los radicales R_4 y R_5 pueden formar junto con el átomo de hidrógeno un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros.

Como ejemplos se citan los compuestos siguientes:

10. metilamida del ácido 2-aminonaftalin-4-sulfónico,
metilamida del ácido 2-aminonaftalin-3-sulfónico,
metilamida del ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,
metilamida del ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
etilamida del ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,
15. etilamida del ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
propilamida del ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,
propilamida del ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
butilamida del ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,
butilamida del ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
20. fenilamida del ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,
fenilamida del ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
dimetilamida del ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,
dimetilamida del ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
dietilamida del ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,
25. dietilamida del ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
N-metil-N-fenilamida del ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,



- N-metil-N-fenilamida del ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
metilamida del ácido 2-aminonaftalin-7-sulfónico,
metilamida del ácido 2-aminonaftalin-8-sulfónico,
éster metílico del ácido 2-aminonaftalin-3-sulfónico,
5. éster metílico del ácido 2-aminonaftalin-4-sulfónico,
éster etílico del ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,
éster etílico del ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
éster butílico del ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,
éster butílico del ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
10. éster fenílico del ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,
éster fenílico del ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
éster etílico del ácido 2-aminonaftalin-7-sulfónico,
éster etílico del ácido 2-aminonaftalin-8-sulfónico,
15. 2-aminonaftil-3-metilsulfona,
2-aminonaftalin-4-metilsulfona,
2-aminonaftalin-5-metilsulfona,
2-aminonaftalin-6-metilsulfona,
2-aminonaftalin-7-metilsulfona,
20. 2-aminonaftalin-8-metilsulfona,
metilamida del ácido 2-metilaminonaftalin-3-sulfónico,
metilamida del ácido 2-metilaminonaftalin-4-sulfónico,
éster etílico del ácido 2-metilaminonaftalin-3-sulfónico,
éster etílico del ácido 2-metilaminonaftalin-4-sulfónico,
25. 2-metilaminonaftalin-3-metilsulfona,
2-metilaminonaftalin-4-metilsulfona,



- metilamida del ácido 2-etilaminonaftalin-5-sulfónico,
metilamida del ácido 2-etilaminonaftalin-6-sulfónico,
fenilamida del ácido 2-etilaminonaftalin-5-sulfónico,
fenilamida del ácido 2-etilaminonaftalin-6-sulfónico,
5. éster metílico del ácido 2-etilaminonaftalin-5-sulfónico,
éster metílico del ácido 2-etilaminonaftalin-6-sulfónico,
éster fenílico del ácido 2-etilaminonaftalin-5-sulfónico,
éster fenílico del ácido 2-etilaminonaftalin-6-sulfónico,
2-etilaminonaftalin-5-metilsulfona,
10. 2-etilaminonaftalin-6-metilsulfona,
metilamida del ácido 2-fenilaminonaftalin-5-sulfónico,
metilamida del ácido 2-fenilaminonaftalin-6-sulfónico,
éster metílico del ácido 2-fenilaminonaftalin-5-sulfónico,
éster metílico del ácido 2-fenilaminonaftalin-6-sulfónico,
15. 2-fenilaminonaftalin-5-metilsulfona,
2-fenilaminonaftalin-6-metilsulfona,
metilamida del ácido 2-hidroxinaftalin-3-sulfónico,
metilamida del ácido 2-hidroxinaftalin-4-sulfónico,
metilamida del ácido 2-hidroxinaftalin-5-sulfónico,
20. metilamida del ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
etilamida del ácido 2-hidroxinaftalin-5-sulfónico,
etilamida del ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
dimetilamida del ácido 2-hidroxinaftalin-5-sulfónico,
dimetilamida del ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
25. fenilamida del ácido 2-hidroxinaftalin-5-sulfónico,
fenilamida del ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico,



- metilamida del ácido 2-hidroxinaftalin-7-sulfónico,
metilamida del ácido 2-hidroxinaftalin-8-sulfónico,
2-hidroxinaftalin-3-metilsulfona,
2-hidroxinaftalin-4-metilsulfona,
5. 2-hidroxinaftalin-5-metilsulfona,
2-hidroxinaftalin-6-metilsulfona,
2-hidroxinaftalin-7-metilsulfona,
2-hidroxinaftalin-8-metilsulfona,
éster metílico del ácido 2-hidroxinaftalin-3-sulfónico,
10. éster metílico del ácido 2-hidroxinaftalin-4-sulfónico,
éster metílico del ácido 2-hidroxinaftalin-5-sulfónico,
éster metílico del ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
éster metílico del ácido 2-hidroxinaftalin-5-sulfónico,
éster etílico del ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
15. éster fenílico del ácido 2-hidroxinaftalin-5-sulfónico,
éster fenílico del ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
éster metílico del ácido 2-hidroxinaftalin-7-sulfónico,
éster metílico del ácido 2-hidroxinaftalin-8-sulfónico,
metilamida del ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
20. etilamida del ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
propilamida del ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
fenilamida del ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
dimetilamida del ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
N-metil-N-fenilamida del ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-
25. sulfónico,



- éster metílico del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico,
éster etílico del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico,
5. éster butílico del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico,
éster fenílico del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico
2-amino-8-hidroxi-naftalin-6-metilsulfona,
metilamida del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-5-sulfónico,
éster metílico del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-5-sulfónico,
10. 2-amino-8-hidroxi-naftalin-5-metilsulfona,
metilamida del ácido 2,8-dihidroxi-naftalin-6-sulfónico,
éster metílico del ácido 2,8-dihidroxi-naftalin-6-sulfónico,
2,8-dihidroxi-naftalin-6-metilsulfona,
metilamida del ácido 2,8-dihidroxi-naftalin-5-sulfónico,
15. éster metílico del ácido 2,8-dihidroxi-naftalin-5-sulfónico,

La diazoación de los compuestos diazoicos mencionados puede efectuarse según métodos de por sí conocidos, por ejemplo con ayuda de ácido mineral, en especial ácido clorhídrico, y nítrico sódico.

20. La copulación puede realizarse en forma de por sí conocida, por ejemplo en medio desde neutro a ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o similares, sustancias tampón que influyen la velocidad de copulación, o catalizadores, como por ejemplo piridina o respectivamente sus sales.
- 25.



- De acuerdo con la forma de realización b) del presente procedimiento, se hace reaccionar los colorantes conteniendo grupos halógenoacídicos, de la fórmula general (3) con aminas terciarias, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, trietanolamina, dimetilciclohexilamina o piridina, convenientemente mediante calentamiento en un exceso de la amina en presencia o ausencia de un disolvente.
5. Los colorantes de la fórmula (3) se obtienen ventajosamente mediante copulación del compuesto diazoico de un aminohalogenoacilbenceno, por ejemplo 4-amino-1-cloroacetilbenceno o 4-amino-1-beta-cloropropionilbenceno, con uno de los componentes azoicos ya mencionados.
10. La purificación de las sales de colorante se efectúa convenientemente mediante disolución en agua con lo que puede filtrarse como residuo insoluble en todo caso el colorante de partida no reaccionado. De la solución acuosa puede precipitar de nuevo el colorante, mediante adición de sales solubles en agua, por ejemplo cloruro sódico.
15. Los colorantes obtenidos, según el procedimiento, contienen como anión, de preferencia el radical de un ácido fuerte, por ejemplo del ácido sulfúrico o sus semiésteres o un ácido arilsulfónico o un ión de halógeno. Los aniones citados, introducidos según el procedimiento en la molécula del colorante, pueden asimismo reemplazarse mediante aniones de otros ácidos inorgánicos, por ejemplo del
- 20.
- 25.



ácido fosfórico, del ácido sulfúrico o de ácidos orgánicos, como por ejemplo del ácido fórmico o del ácido acético, del ácido cloroacético, del ácido oxálico, del ácido láctico o del ácido tartárico; en caso deseado también pueden utilizarse las bases libres. Las sales de colorante pueden utilizarse asimismo en forma de sales dobles, como por ejemplo con haluros del segundo grupo del sistema periódico, en especial cloruro de cinc o de cadmio.

Las sales de colorante, obtenidas de acuerdo con la invención son adecuadas para teñir y estampar materiales diferentes, por ejemplo fibras de celulosa al tanino, seda, pelo, cuero o fibras totalmente sintéticas, en especial poliacrilonitrilo o nitrilo polivinilidénico (Darvan). Las tinciones obtenidas sobre estas fibras se caracterizan por solidez inmejorable a la luz asimismo en tonos débiles. Frente a los colorantes conocidos de estructura similar muestran, los de acuerdo con la invención, la ventaja de que el matiz de las tinciones con ellos obtenidas es más progresivo independientemente del valor de pH del baño de teñido. Además el tono de color obtenido permanece cuando el material teñido, mezclado con lana, se carboniza.

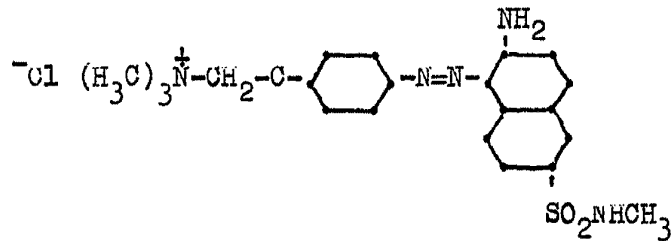
En los ejemplos siguientes, las partes significan, mientras no se indique lo contrario, partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados centígrados.



E J E M P L O 1.

Una solución de 22,8 partes de 4-amino-alfa-(N-cloro-
5. rotrimetilamino)-acetofenona, en 170 partes de agua, 50
partes de ácido clorhídrico al 30%, se diazoa a 0-5° con
100 partes de solución de nitrito 1n. La solución diazoica
nítida se deja afluir a una solución de 23,6 partes de
2-naftilamin-6-sulfometilamida en 40 partes de ácido clor-
10. hídrico al 30% y 500 partes de agua. La mezcla se agita du-
rante una hora a 20-25° y durante 15 horas a 35-45°. El
producto precipitado se filtra, se disuelve caliente en
agua y precipita por sales con cloruro sódico. El coloran-
te de la fórmula

15.



20.

se filtra y seca. Tíñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos
anaranjados de muy buena solidez.

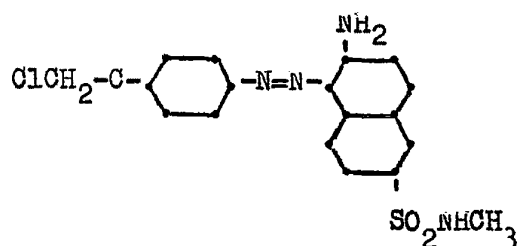
Si se utiliza en lugar de la 2-naftilamin-6-sulfometil-
25. amida, la 2-naftilamin-5-sulfonmetilamida, se obtiene un colo-
rante con propiedades tintóreas muy similares.



E J E M P L O 2.

20,8 partes del producto de la fórmula

5.



10.

se agitan durante 20 horas a unos 20-25°, con 33 partes de solución de trimetilamina acuosa al 40% y 20 partes de agua, y a continuación se calienta durante unas 5 horas, desde 60 a 65°.

15.

Luego la mezcla se enfría, se añaden 500 partes de agua y ácido clorhídrico diluido hasta reacción debilmente ácida. La mezcla se calienta, se filtra caliente y lo filtrado precipitada por sales con cloruro sódico. El colorante precipitado se nucha. Es idéntico con el obtenido de acuerdo con el ejemplo 1.

20.

Receta de teñido:

Una parte de la sal de colorante obtenible de acuerdo con el ejemplo 1, se disuelve en 500 partes de agua bajo la adición de 5 partes de ácido acético al 40%. Se introducen 100 partes de hilado de fibras en hebra de poliacrilonitrilo en este baño de teñido, se eleva la temperatura, en

25.



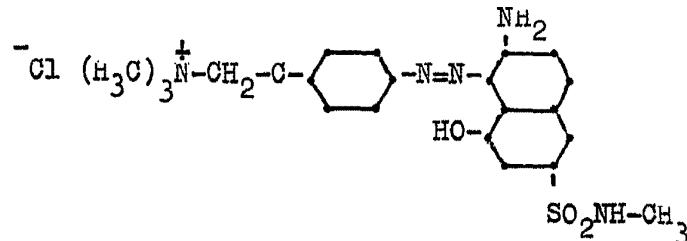
el término de un cuarto de hora, hasta ebullición, y se hierve durante 1 hora. Tras este tiempo el baño de color ésta totalmente agotada; la tinción se enjuaga y se seca. Se obtiene un color anaranjado de solidez característica a la luz.

5.

E J E M P L O 3.

una solución de 22,8 partes de 4-amino-alfa-(N-clorotrimetilamino)-acetofenona en 170 partes de agua, 50 partes de ácido clorhídrico al 30% se diazoa a 0-5º con 100 partes de solución de nitrito 1n. La solución diazoica nítida se deja afluir a una solución de 25,2 partes de metilamida del ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico en 40 partes de ácido clorhídrico al 30% y 500 partes de agua. La mezcla se agita durante 18 horas desde unos 20 a 25º. El producto precipitado se filtra, se disuelve en caliente en agua y se precipita por sales con cloruro sódico. El colorante de la fórmula

20.







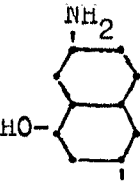
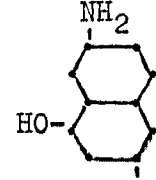
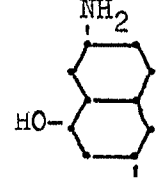
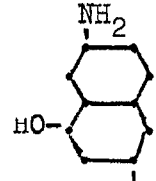
se filtra y seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos rojos de muy buena solidez.

5. En la tabla siguiente se relaciona una serie de otros colorantes que se obtienen cuando, como se indica en el párrafo I, se diazoa componentes diazoicos citados en la columna I y se copula con componentes de copulación citados en la columna II. La columna III indica los matices de la tinción obtenida sobre poliacrilonitrilo.

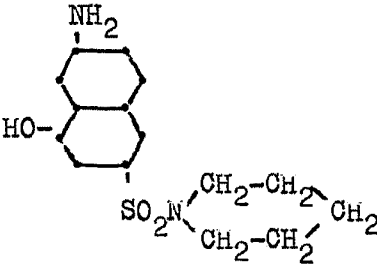
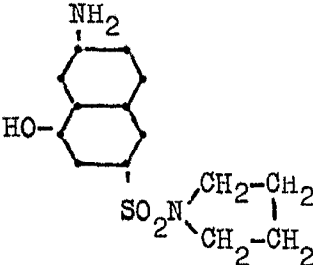
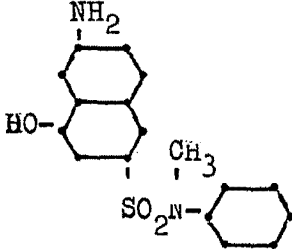
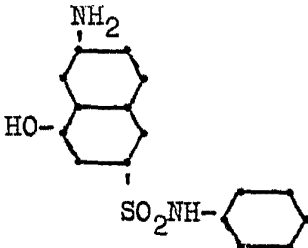
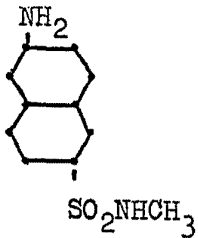


| | I | II | III |
|---|---|--------------------------------|-----------------|
| | Componentes diazoicos | Componentes de copu- lación | Matiz |
| 1 | $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ Cl^- | | anaran- jado |
| 2 | " | | anaran- jado |
| 3 | " | | anaran- jado |
| 4 | " | | anaran- jado |

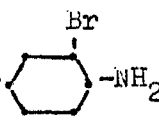
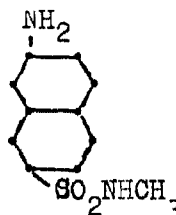
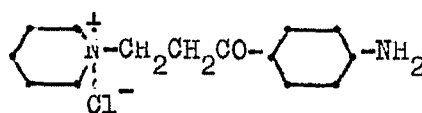
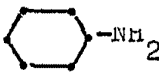

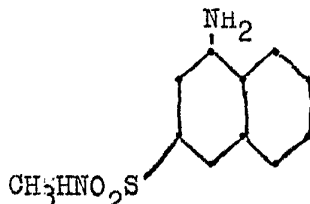
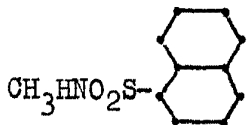
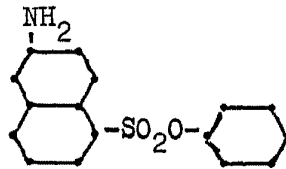


| Componentes diazoicos | Componentes de copu- lación | Matiz |
|--|---|-----------------|
| 10 $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CO}-$  $-NH_2$ |  SO_2CH_3 | anaran- jado |
| 11 " |  SO_2NH_2 | rojo |
| 12 " |  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | rojo |
| 13 " |  $\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ | rojo |
| 14 " |  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ | rojo |

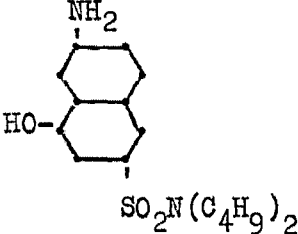
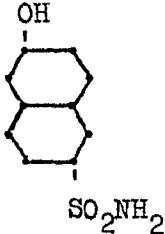
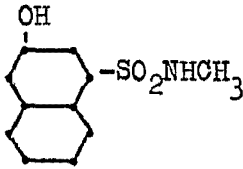
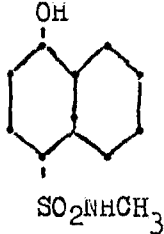


| Componentes diazoicos | Componentes de copu- lación | Matiz |
|---|--|----------------|
| 15 $(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ Cl^- |  | rojo |
| 16 " |  | rojo |
| 17 " |  | rojo |
| 18 " |  | rojo |
| 19 $(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})-\text{NH}_2$ Cl^- |  | escar- lata |



| | Componentes diazoicos | Componentes de copu- lación | Matiz |
|----|--|--|-----------------|
| 20 | $(C_2H_5)_3N^+CH_2CO-$  Cl^- |  | escar- lata |
| 21 |  | " | anaran- jado |
| 22 | $(CH_3)_3N^+CH_2CO-$  Cl^- |  | anaran- jado |
| 23 | " |  | escar- lata |
| 24 | " |  | anaran- jado |
| 25 | " |  | anaran- jado |



| Componentes diazoicos | Componentes de copu- lación | Matiz |
|--|---|-----------------|
| 26 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ Cl^- |  | rojo |
| 27 " |  | anaran- jado |
| 28 " |  | escar- lata |
| 29 " |  | pardo |



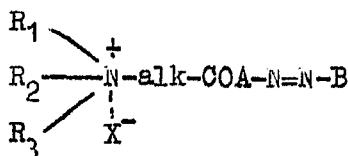
N O T A

Hecha la descripción del invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes suizas núm. 16873/64, depositada el 30 de Diciembre de 1.964, núm. 4586/65, depositada el 2 de Abril de 1.965 y núm. , depositada el 4 de Noviembre de 1.965, existiendo en todas ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos solubles en agua, de la fórmula

10.



15.

en la que

A significa un radical bencénico

B significa un radical amino- o hidroxinaftalínico, que está enlazado al grupo azo en posición orto o para al grupo amino o hidroxilo y muestra en una de las posiciones restantes del núcleo naf-

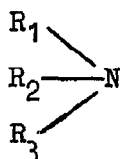
20.



en la que

A, B y alk tienen la significación indicada y
hal significa un átomo de halógeno,
se hace reaccionar con una amina terciaria de la fórmula

5.



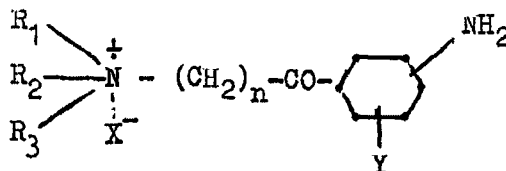
10.

en la que

R_1 , R_2 y R_3 tienen la significación indicada.

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

15.



20.

en la que

R_1 , R_2 , R_3 y X tienen la significación indicada,

Y significa un átomo de hidrógeno o de
halógeno, un grupo alquílico o alcoxi, y

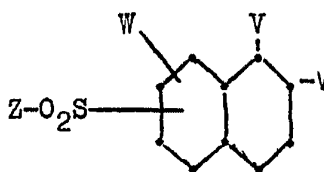
25.

n significa el número 1 ó 2.



3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como componente de copulación, se utiliza un compuesto de la fórmula

5.

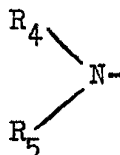


10.

en la que

Z significa un grupo alquílico, hidroxialquílico, alcoxi, alcoxialquílico, o fenoxi o un grupo de la fórmula

15.



en la que

20.

R₄ significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, hidroxialquílico, o alcoxialquílico y

R₅ significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, hidroxialquílico, alcoxialquílico o fenílico, y

25.

en donde los radicales R₄ y R₅ pueden formar junto con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros



- W significa un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxí y
- una V significa un átomo de hidrógeno o un sustituyente reemplazable por un grupo diazoico y
5. la otra V significa un grupo amino sustituido eventualmente mediante un radical alquílico o hidroxialquílico.

4. Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos solubles en agua.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 27 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 de Mayo de 1965

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

JAIMÉ ISERN

D. P. /