

Case 2260+

331.546



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 MONOA-  
ZOICOS DE DIFICIL SOLUBILIDAD EN AGUA", a favor de la firma  
suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes  
monozoicos de difícil solubilidad en agua, utilizables  
como colorantes de dispersión, a un procedimiento para pre-  
pararlos, al procedimiento para teñir material de fibra  
5. orgánica hidrófobo, en particular el de tereftalato de po-  
liglicol, con empleo de los nuevos colorantes, y asimismo,  
como artículo industrial, al material de fibra orgánica  
hidrófobo teñido con ayuda de ellos.

La tinción de las fibras y los tejidos de  
10. tereftalato de poliglicol con tonos de azul marino profun-

BAD ORIGINAL



dos y sólidos a la sublimación plantea las máximas exigencias a los colorantes empleados para ella. Las tinturas profundas e intensas de altas propiedades de solidez en el uso tan sólo resultan posibles con colorantes de poder de estructuración extraordinariamente bueno y gran intensidad de colorido.

5.

Los colorantes que no son suficientes en este aspecto, conducen a tinturas sin solidez al frote y, en condiciones desfavorables (por ejemplo, cuando se tiñen

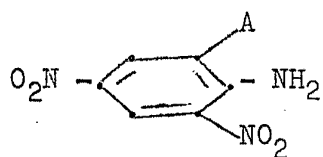
10.

hilos muy retorcidos en forma de bobinas cruzadas o cuando se tiñen fibras de poliéster en forma de peinado), incluso a precipitaciones visibles del colorante.

Ahora se ha descubierto que se obtienen colorantes monoazoicos de difícil solubilidad en agua, aptos para la producción de matices de azul marino sólidos al uso sobre las fibras de poliéster, si se copula el compuesto de diazonio de una amina de la fórmula I

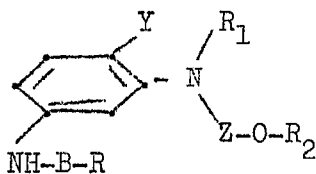
15.

20.

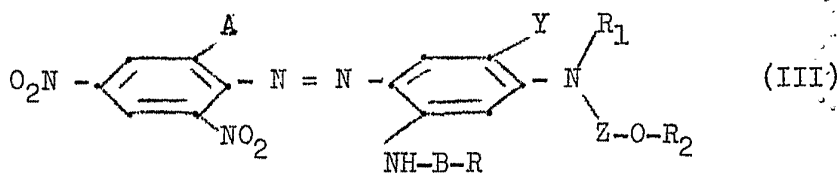


(I)

con un componente de copulación de la fórmula II



5. para formar un colorante azoico de la fórmula III



10.

En estas fórmulas

15. A significa hidrógeno, cloro o bromo, un grupo alquílico inferior, un grupo alcoxílico inferior, un grupo carboalcoxílico inferior o un grupo alquilsulfonílico inferior,
20. Y significa un grupo alcoxílico inferior insubstituido o substituido no ionógenamente,
- B significa el grupo -CO-, -COO- o -SO<sub>2</sub>-,
- R significa un grupo alquílico inferior insubstituido o substituido no ionógenamente,
- Z significa un grupo alquilénico provisto de 2 a 4 átomos de carbono,
25. R<sub>1</sub> significa un grupo aralquílico insubstituido o substituido en el núcleo no ionógenamente, y



$R_2$  significa un grupo alcanóilico inferior insubstituido o substituido no ionógenamente.

5. Cuando A significa un grupo inferior de alquilo, alcoxilo, carboalcoxilo o alquilsulfonilo, se trata preferentemente del grupo metílico o etílico, metoxílico o etoxílico, carbometoxílico o carboetoxílico o respectivamente metilsulfonílico o etilsulfonílico. Sin embargo, A representa con ventaja hidrógeno, cloro o bromo.

10. Cuando Y es un grupo alcoxílico insubstituido, presenta ventajosamente de 1 a 4 átomos de carbono. Si este grupo alcoxílico está substituido no ionógenamente, entran en cuenta como substituyentes, por ejemplo, los grupos alcanoiloxílicos cuyo radical alcanóilico presenta preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono (por ejemplo, el grupo acetiloxílico o el grupo propioniloxílico), los grupos alcoxílicos inferiores (como el grupo metoxílico o etoxílico), los halógenos (como el cloro o el bromo) o también el grupo cianógeno. Los heteroátomos en Y deben estar aquí, de preferencia, separados entre sí por una cadena de dos átomos de carbono a lo menos.

15.

20.

25. El grupo alquílico inferior insubstituido R presenta con ventaja de 1 a 4 átomos de carbono. Si este grupo está substituido no ionógenamente, entran en cuenta como substituyentes, por ejemplo, los halógenos (como el cloro o el bromo) o los grupos alcoxílicos o alcanoiloxíli-



cos inferiores (por ejemplo, los citados en el párrafo anterior).

- El grupo alquilénico Z puede ser de cadena lineal o de cadena ramificada; en el primer caso se trata preferentemente del grupo 1,2-etilénico, y en el segundo caso, del grupo 1,2-propilénico o 1,2-butilénico.
- 5.

- $R_1$  significa preferentemente un grupo fenalquílico, como un grupo alfa-fenil-etílico, beta-fenil-etílico, gamma-fenil-propílico o, en particular, un grupo bencílico cuyo núcleo bencénico puede estar sustituido no ionógenamente, en particular por halógenos (como el cloro o el bromo), por grupos alquílicos inferiores (como el grupo metílico o el etílico) o por grupos alcoxílicos inferiores (como el grupo metoxílico o etoxílico).
- 10.

- El grupo alcanoílico inferior insustituido  $R_2$  presenta con ventaja de 2 a 4 átomos de carbono. En calidad de sustituyentes no ionógenos puede contener, por ejemplo, halógeno (como cloro) o grupos alcoxílicos inferiores (como el grupo metoxílico o etoxílico).
- 15.

- Se emplean de preferencia componentes de copulación de la fórmula II en los que Y significa el grupo metoxi o etoxi, B significa el grupo  $-CO-$ , R significa el grupo metílico, Z significa el grupo  $-CH_2CH_2-$ ,  $R_1$  significa el grupo bencílico y  $R_2$  significa el grupo acetílico.
- 20.

- Los componentes diazoicos de la fórmula I utilizables según este invento son conocidos. Ejemplos de
- 25.



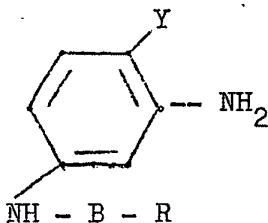
ellos son:

- el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-metil- o -etil-benceno,
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-metoxi- o -etoxi-benceno,
- 5. el 1-amino-2,4-dinitro-6-carbometoxi- o -carboetoxi-benceno,
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-metilsulfonil- o -etilsulfonil-benceno o
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-cloro- o -bromo-benceno.

10.

Los componentes de copulación de la fórmula II utilizables según este invento se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de un compuesto de la fórmula IV

15.



(IV)

- 20. con un agente de aralquilación que introduzca  $R_1$  (por ejemplo, cloruro de bencilo), hidroxialquilación del compuesto aralquilamínico obtenido, por medio de un óxido de alquileo que introduzca Z-OH (por ejemplo, por medio de un equivalente de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno u óxido
- 25. de 1,2-butileno), y acilación del compuesto hidroxialquílico obtenido, por medio de un agente de acilación que introduzca



R<sub>2</sub> (como el cloruro de acetilo o el anhídrido acético). Los símbolos B, R, Y, Z, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen aquí el mismo significado que se ha expuesto antes. Ejemplos de componentes de copulación de esta índole son:

5. el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-5-acetilamino-benceno,  
el 1-[N-(2- o 4-cloro-bencil)-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-5-acetilamino-benceno,  
el 1-[N-(2- o 4-metil-bencil)-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-5-acetilamino-benceno,
10. el 1-[N-alfa-fenil-etil)-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-5-acetilamino-benceno,  
el 1-[N-(beta-fenil-etil)-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-5-acetilamino-benceno,
15. el 1-[N-(gamma-fenil-propil)-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-5-acetilamino-benceno,  
el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-propil)-amino]-2-metoxi-5-acetilamino-benceno,  
el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-butil)-amino]-2-metoxi-5-acetilamino-benceno,
20. el 1-[N-bencil-N-(beta-propioniloxi-etil)-amino]-2-metoxi-5-acetilamino-benceno,  
el 1-[N-bencil-N-(beta-butililoxi-etil)-amino]-2-metoxi-5-acetilamino-benceno,
25. el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-etoxi-5-acetilamino-benceno,



- el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-(beta-  
-metoxi-etoxi)-5-acetilamino-benceno,  
el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-(beta-  
-etoxi-etoxi)-5-acetilamino-benceno,  
5. el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-(beta-  
-acetoxi-etoxi)-5-acetilamino-benceno,  
el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-(beta-  
-propioniloxi-etoxi)-5-acetilamino-benceno,  
el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-(beta-  
10. -cloro-etoxi)-5-acetilamino-benceno,  
el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-  
-5-propionilamino-benceno,  
el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-5-  
-butirilamino-benceno,  
15. el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-5-  
carbomotoxiamino-benceno,  
el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-  
-5-carboetoxiamino-benceno,  
el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-  
20. -5-carbobutoxiamino-benceno,  
el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-  
-5-metilsulfonilamino-benceno o  
el 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-  
-5-butilsulfonilamino-benceno.

25.

La copulación del compuesto de diazonio de



una amina de la fórmula I con el componente de copulación de la fórmula II se efectúa preferentemente en medio acuoso fuertemente ácido hasta débilmente ácido. Es ventajoso, en la copulación muy ácida, amortiguar gradualmente el ácido,

5. por ejemplo con sales alcalinas de ácidos grasos inferiores.

Es conveniente dar a los colorantes de este invento forma de división fina por molturación con agentes dispersantes. Para ello son aptos los dispersantes aniónicos; por ejemplo, sulfonatos de alquilarilo, productos de condensación de formaldehído con ácidos naftalinsulfónicos,

10. sulfonatos de lignina; o los no ionógenos, como éteres poliglicólicos de alcoholes grasos o de alquilfenoles superiores. La molturación de los colorantes de este invento con tales dispersantes se efectúa preferentemente con adición de agua. Las pastas de colorante acuosas que de ello resultan, las cuales contienen el colorante en forma finamente dividida, pueden, o bien emplearse directamente para la tinción, o prepararse en polvos que no levantan polvillo por métodos conocidos, con secado conservador.

20. En tales preparaciones los colorantes de este invento sirven para teñir fibras textiles orgánicas hidrófobas en dispersión acuosa (por ejemplo, para teñir fibras de triacetato de celulosa), pero en particular para teñir fibras textiles a base de ésteres altomoleculares de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polifuncionales

25. (por ejemplo, fibras de tereftalato de poliglicol, de iso-



ftalato de poliglicol o de tereftalato de policiclohexandiol).

Los colorantes de este invento pueden, sin embargo, emplearse también para teñir fibras sintéticas de poliamida, como Nylon.

5. En ocasiones se logran asimismo tinturas variadas sobre las fibras de poliacrilonitrilo con los colorantes de este invento.

- La tinción de las fibras de tereftalato de poliglicol con dispersiones acuosas de los colorantes de este invento se efectúa preferentemente a temperaturas superiores a 100° C, bajo presión. La tinción puede efectuarse también, sin embargo, al punto de ebullición del baño tintóreo, en presencia de transmisores de color (carriers), por ejemplo fenilfenolatos alcalinos, como el o-fenilfenolato sódico, compuestos de policlorobenceno o agentes auxiliares semejantes.
- 10.
- 15.

- Los colorantes de este invento tienen una afinidad extraordinariamente buena para las fibras orgánicas hidrófobas, en especial las fibras de tereftalato de poliglicol, y dan sobre estas fibras tinturas homogéneas, violadas, y en particular, azulmarinas, de muy buena solidez al lavado, al batanado, a la sublimación, a la luz, al frote, al sudor, a los disolventes, a la sobretinción, al decatuzado y a los gases de escape. Además, los colorantes de este invento reservan bien las fibras vegetales y animales, en particular el algodón.
- 20.
- 25.



- Los colorantes de este invento se distinguen de los compuestos conocidos de constitución semejante por un poder de estructuración extraordinariamente bueno, gran intensidad de colorido, resistencia a la ebullición, estabilidad en un amplio campo de pH propiedades asombrosamente buenas de solidez en el uso de las tinturas de azul marino producidas con ellos sobre las fibras de poliéster. Otra ventaja de los colorantes de este invento reside en que son aptos para el procedimiento de tinción llamado "Thermosol", lo que presupone una gran resistencia a la sublimación. También en esta aplicación proporcionan tinturas homogéneas, violadas y particularmente azulmarinas, sólidas al frote. Por otra parte, las fluctuaciones de la temperatura de fijación que se producen en la práctica carecen de influencia apreciable sobre el tono y la intensidad de colorido de las tinturas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se obtienen asimismo tinturas muy valiosas con mezclas de los colorantes de este invento, en especial de los que se producen a base de dos componentes diazoicos diferentes, entre los utilizables según este invento. Tales mezclas de colorantes se distinguen por muy buena capacidad de penetración del tinte y dan, sobre todo en las fibras de tereftalato de poliglicol, tinturas de azul marino muy homogéneas y sólidas.
- 20.

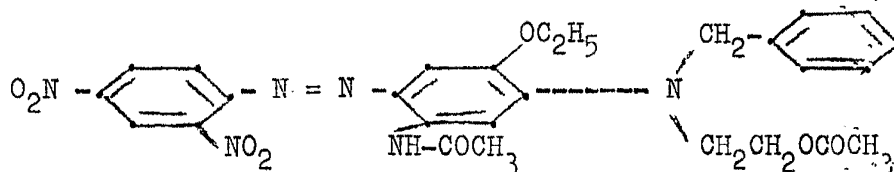
25. Los ejemplos que siguen ilustran este invento.



En dichos ejemplos, las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

E J E M P L O 1

5.



10.

Se disuelven en 750 g de ácido acético al 60 % 37,0 g de 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-etoxi-5-acetilamino-benceno, y en esta solución se instila, a temperatura de 0 a 5°, la solución de sal diazónica de 18,3 g de 1-amino-2,4-dinitrobenceno preparada por disolución del 1-amino-2,4-dinitrobenceno en 100 g de ácido sulfúrico concentrado y diazoación con la cantidad de ácido nitrosilsulfúrico correspondiente a 6,9 g de nitrito sódico.

15.

20.

Terminada la instilación de la solución de sal diazónica, se trata la mezcla de copulación con 400 g de agua helada y 100 g de acetato sódico. A continuación se separa por filtración el precipitado violado de colorante, cuya composición corresponde a la de la fórmula que encabeza este ejemplo, se le lava a fondo con agua y luego se lo seca en vacío a 70-80°. Se muelen 5 g de este colorante con 15 g

25.



de la sal sódica de un producto de condensación de ácido naftalín-2-sulfónico con formaldehído, y con este preparado tintórico se tiñen con tonos de azul marino rojizo fibras de tereftalato de poliglicol, en dispersión acuosa y eventualmente en presencia de un agente hinchador, como el *o*-fenilfenonato sódico. Las tinturas tienen muy buena solidez al frote, a la luz y a la sublimación.

5. El 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-etoxi-5-acetilamino-benceno empleado en este ejemplo como componente de copulación se obtiene, por ejemplo, mediante reacción de 1-amino-2-etoxi-5-acetilamino-benceno con cloruro de bencilo, adición de un equivalente de óxido de etileno al 1-bencilamino-2-etoxi-5-acetilamino-benceno obtenido y acetilación consecutiva del 1-[N-bencil-N-(beta-hidroxi-etil)-amino]-2-etoxi-5-acetilamino-benceno.
- 10.
- 15.

- Si en lugar de 37 g de 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-etoxi-5-acetilamino-benceno se emplea la cantidad correspondiente de uno de los componentes de copulación indicados en la Tabla I que sigue y se copula éste, en las condiciones indicadas en este ejemplo, con la solución de sal diazónica de 1-amino-2,4-dinitro-benceno, se obtienen colorantes que dan sobre las fibras de tereftalato de poliglicol tinturas de propiedades semejantemente buenas.
- 20.

T A B L A I



Nº	Componente de copulación						Matiz sobre las fibras de teroftalato de poliglicol
	Y	B	R	Z	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
2	-OCH <sub>3</sub>	-CO-	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	-COCH <sub>3</sub>	azul marino rojizo
3	"	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	-COCH <sub>2</sub> Cl	"
4	"	"	"	"	-CH <sub>2</sub> -	-COCH <sub>3</sub>	"
5	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	-CH <sub>2</sub> -	"	"
6	"	"	"	"	-CH-	"	"
7	"	"	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH- CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	"	"
8	-OCH <sub>3</sub>	"	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	"	"
9	"	"	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	"	"	"	"
10	"	-COO-	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	"	"	violado
11	"	-SO <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>	"	"	"	violado rojizo
12	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	"	"	"
13	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CO-	"	"	"	"	azul marino rojizo
14	"	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	"
15	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	"	"	"	"	"	"
16	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	"	"	"	"	"
17	-OCH <sub>3</sub>	"	-CH <sub>2</sub> Br	"	"	"	"



poliglicol, en dispersión acuosa, eventualmente en presencia de un hinchador, como el triclorobenceno. El baño tintóreo queda en tal caso ampliamente agotado. Las tinturas tienen muy buena solidez al lavado, al frote, a la luz y a la sublimación.

5. El 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-metoxi-5-acetilamino-benceno empleado en este ejemplo como componente de copulación se obtiene, por ejemplo, por condensación de cloruro de bencilo con 1-amino-2-metoxi-5-acetilamino-benceno, adición de un equivalente de óxido de etileno al 1-bencilamino-2-metoxi-5-acetilamino-benceno obtenido y acetilación consecutiva del 1-[N-bencil-N-(beta-hidroxi-etil)-amino]-2-metoxi-5-acetilamino-benceno.

10. Se obtienen colorantes de propiedades semejantes si se copula la solución de sal diazónica de 1-amino-2,4-dinitro-6-cloro-benceno, en las condiciones que se han expuesto en este ejemplo, con uno de los componentes de copulación reseñados en la Tabla II que sigue.



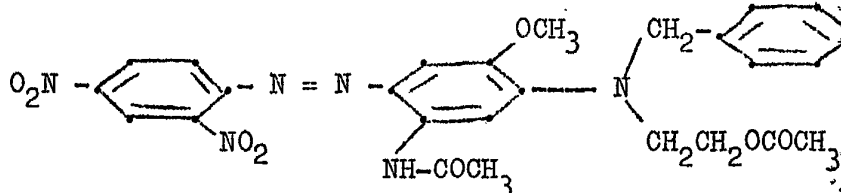
T A B L A II

Nº	Componente de copulación						Matiz sobre las fibras de tereftalato de poliglicol
	Y	B	R	Z	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
19	-OCH <sub>3</sub>	-CO-	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	-COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	azul marino verdoso
20	"	"	"	"	"	-COCH <sub>2</sub> Cl	"
21	"	"	"	"	-CH <sub>2</sub> -	-COCH <sub>3</sub>	"
22	"	"	"	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	"
23	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	"	"	"
24	"	"	"	"	-CH- CH <sub>3</sub>	"	"
25	-OCH <sub>3</sub>	"	"	-CH <sub>2</sub> CH- CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	"	"
26	"	"	-CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	"	"
27	"	"	-CH <sub>2</sub> O-COCH <sub>3</sub>	"	"	"	"
28	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COO-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	"	"	"	azul marino rojizo
29	"	-SO <sub>2</sub> -	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	violado
30	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-CO-	-CH <sub>3</sub>	"	"	"	azul marino verdoso
31	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	"	"	"	"	"	"
32	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OC	"	"	"	"	-COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"

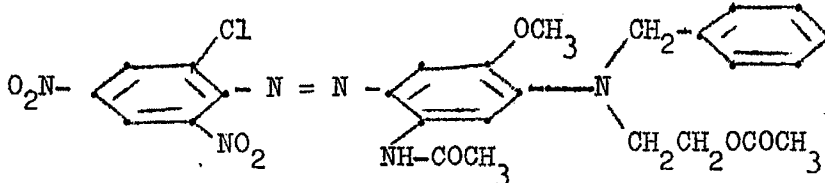


E J E M P L O 33

5.



10.



15.

Se mezclan entre sí 9,2 g de 1-amino-2,4-dinitro-benceno y 10,8 g de 1-amino-2,4-dinitro-6-cloro-benceno y se disuelve la mezcla en 100 g de ácido sulfúrico concentrado. Se procede a diazoar esta solución de la manera ordinaria, a 20-25°, con ácido nitrosilsulfúrico correspondiente a 6,9 g de nitrito sódico. La solución de sal diazónica así preparada se instila, a temperatura de 0 a 5°, en una solución de 35,6 g de 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-ctil)-amino]-2-metoxi-5-acetilamino-benceno en 850 g de ácido acético al 55 %.

20.

Después se elabora de la manera

25.

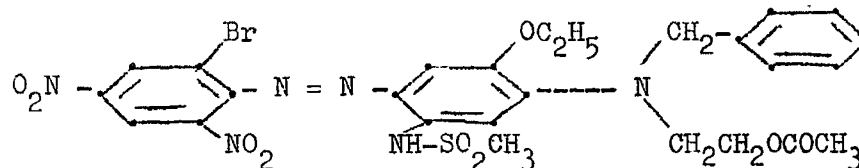
que se ha descrito en el Ejemplo 18 el precipitado de colorante, cuya composición corresponde a la de las dos fór-



mulas que se indican al principio de este ejemplo, y se muelen finamente 10 g de la mezcla de colorante así obtenida con 30 g de un sulfonato de lignina. Con este preparado tintóreo pueden teñirse con tonos azul marinos las fibras de tereftalato de poliglicol o de triacetato de celulosa, eventualmente en presencia de un hinchador, como el triclorobenceno. El baño tintóreo queda en tal caso ampliamente agotado.

10. EJEMPLO 34

15.



20.

Se disuelven en 80 g de ácido sulfúrico concentrado 26,2 g de 1-amino-2,4-dinitro-6-bromo-benceno y se diazoa la solución, a 20-25°, con la cantidad de ácido nitrosulfúrico correspondiente a 6,9 g de nitrito sódico.

25.

A 0-5°, se instila esta solución de sal diazónica en una solución de 40,6 g de 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-etoxi-5-metilsulfonilamino-benceno en 600 g de ácido acético al 50 % y luego se trata la mezcla de copulación con 500 cc de agua helada y 100 g de acetato sódico. Terminada la copulación, se filtra para separar el preci-



- pitado negro de colorante y se le lava hasta neutralidad con solución diluida de carbonato sódico y por último con abundancia de agua, hasta dejarlo exento de sales. 10 g del colorante así obtenido, cuya composición corresponde
5. a la de la fórmula indicada al principio de este ejemplo, se ponen, por molturación con 30 g de sulfonato de lignina, en forma finamente dispersable en agua. Con este preparado tintóreo pueden teñirse en tonos violados las fibras de tereftalato de poliglicol, en dispersión acuosa, eventualmente
10. mente en presencia de un hinchador, como el o-fenilfenolato sódico.
- El 1-[N-bencil-N-(beta-acetoxi-etil)-amino]-2-etoxi-5-metilsulfonilamino-benceno empleado como componente de copulación en este ejemplo se obtiene, por ejemplo,
15. mediante reacción de 1-amino-2-etoxi-5-metilsulfonilamino-benceno con cloruro de bencilo, adición de un equivalente de óxido de etileno y acetilación consecutiva del 1-[N-bencil-N-(beta-hidroxi-etil)-amino]-2-etoxi-5-metilsulfonil-amino-benceno obtenido.
20. Se consiguen colorantes de propiedades semejantes si se combina la solución de sal diazónica del 1-amino-2,4-dinitro-6-bromo-benceno, en las condiciones que se han determinado en este ejemplo, con uno de los componentes de copulación indicados en la Tabla III que sigue.



T A B L A - III

Nº	Componente de copulación						Matiz sobre las fibras de teroftalato de poliglicol
	Y	B	R	Z	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
35	-OCH <sub>3</sub>	-CO-	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	-COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	azul marino verdoso
36	"	"	"	"	"	-COCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	"
37	"	"	"	"	-CH <sub>2</sub> -	-COCH <sub>3</sub>	"
38	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	"
39	"	"	"	"	-CH-	"	"
40	"	"	"	-CH <sub>2</sub> CH-   CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	"	"
41	-OCH <sub>3</sub>	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	"	"
42	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	"	"	"
43	-OCH <sub>3</sub>	"	-CCl <sub>3</sub>	"	"	"	"
44	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COO-	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	azul marino rojizo
45	"	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		"	"	"

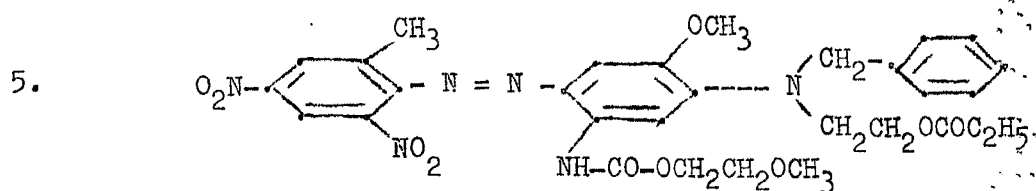


T A B L A III (Continuación)

Nº	Componente de copulación					Matiz sobre las fibras de tereftalato de poliglicol
	Y	B R	Z	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
46	-OCH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	-COCH <sub>3</sub>	violado
47	"	" -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	"	"
48	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	-CO- "	"	-CH <sub>2</sub> -	"	azul marino verdoso
49	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	" -CH <sub>3</sub>	"	"	"	"
50	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	" "	"	"	"	"
51	-OCH <sub>3</sub>	" -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	"	"	"



EJEMPLO 52



10. Se disuelven en 80 g de ácido sulfúrico concentrado 19,7 g de 1-amino-2,4-dinitro-6-metil-benceno y, a temperatura de 20 a 25°, se diazoa la solución con la cantidad de ácido nitrosilsulfúrico correspondiente a 6,9 g de nitrito sódico.

15. Por otra parte, se disuelven 43 g de 1-[N-bencil-N-(beta-propioniloxi-etil)-amino]-2-metoxi-5-[beta-(metoxi-etoxi)-carbonil-amino]-benceno en 700 g de ácido acético glacial y 350 g de agua y se enfría la solución a 0-5°. A esta solución se añade a gotas la solución de sal diazónica preparada aparte, mientras se cuida de que la temperatura no suba a más de 5°. Terminada la instilación,

20. se trata la mezcla de copulación con 200 g de acetato sódico y luego se filtra para separar el precipitado negro de colorante, cuya composición corresponde a la de la fórmula del principio de este ejemplo, se le lava con solución

25. diluida de carbonato sódico y a continuación se le lava a fondo con agua. Después de secar, 8 g del colorante se po-



- nen en forma finamente dispersable en agua por molturación con 8 g de sal sódica de un producto de condensación de ácido naftalin-2-sulfónico con formaldehído y 16 g de sulfonato de lignina. Con esta preparación, en dispersión
5. acuosa, pueden tñirse con tonos azul marinos las fibras de tereftalato de poliglicol, eventualmente en presencia de un hinchador, como el o-fenilfenolato de sodio. Las tinturas tienen buena solidez al sudor, al lavado, al frote y a la sublimación.
10. Si en este ejemplo se reemplazan los 19,7 g de 1-amino-2,4-dinitro-6-metil-benceno por 21,3 g de 1-amino-2,4-dinitro-6-metoxi-benceno, por 22,7 g de 1-amino-2,4-dinitro-6-etoxi-benceno, por 25,5 g de 1-amino-2,4-dinitro-6-carboetoxi-benceno o por 24,9 g de 1-amino-2,4-dinitro-
15. -6-metilsulfonil-benceno y se procede en lo demás tal como se ha indicado en este ejemplo, se obtienen colorantes que dan sobre las fibras de tereftalato de poliglicol tinturas de azul marino con propiedades igualmente buenas.
20. E J E M P L O 5
- Se dispersan en 4000 g de agua 6 g del colorante obtenido según el Ejemplo 1 y a esta dispersión se añaden, como agente hinchador, 20 g de o-fenilfenolato sódico, así como 20 g de fosfato de diamonio. Tñiendo con
25. esta preparación 100 g de hilo de tereftalato de poliglicol



a 95-98° durante 1½ horas, el baño tintóreo queda ampliamente agotado. Se lava la tintura con agua y a continuación se la trata con lejía acuosa diluida de sosa cáustica y con un dispersante.

5. De esta manera se obtiene una tintura de azul marino rojizo, sólida al lavado, a la luz y a la sublimación.

Si en este ejemplo se reemplazan los 100 g de hilo de tereftalato de poliglicol por 100 g de tejido de triacetato de celulosa, se tiñe en las condiciones que se han indicado y se enjuaga a continuación con agua, se obtiene una tintura de azul marino rojizo sólida al lavado, a la luz y a la sublimación.

15. E J E M P L O 54

En un aparato de estampación se suspenden finamente 7 g del colorante obtenido según el Ejemplo 18 en 2000 g de agua que contienen 4 g de éter oleoilpoliglicólico, y se ajusta el pH del baño tintóreo a 5-5,5 con ácido acético.

Se introducen entonces 100 g de tejido de tereftalato de poliglicol, a 50°, se calienta el baño a 130° en el curso de 30 minutos y se tiñe a dicha temperatura durante 50 minutos. A continuación se enjuaga la tintura con agua, se la enjabona y se la seca. Ajustándose a



estas condiciones, se obtiene una tintura azul marina verdosa, sólida al lavado, al sudor, a la luz y a la sublimación.

5. Los colorantes que se han expuesto en los otros ejemplos dan por este procedimiento tinturas de calidad equiparable.

E J E M P L O 55

10. En un fular, a 40°, se impregna tejido de tereftalato de poliglicol (como el "Dacron", marca registrada de la E.J. Du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware, Estados Unidos) con un baño de la composición siguiente:

15. 60 g de la mezcla de colorantes según el Ejemplo 33, finamente dispersa en  
7,5 g de alginato sódico,  
10 g de N,N-bis-(beta-hidroxiotil)-amida de ácido graso de aceite de coco y  
920 g de agua.

20. Se exprime el tejido hasta un contenido de 100 % aproximadamente de líquido de impregnación, se le seca a 100° y a continuación se le fija durante 60 segundos a temperatura de 210°. Se enjuaga con agua el género teñido,  
25. se le enjabona y se le seca. En estas condiciones se obtiene una tintura azul marina sólida al lavado, al frote, a la luz



y a la sublimación.

Los colorantes que se han expuesto en los otros ejemplos dan por este procedimiento tinturas de calidad equiparable.

-----



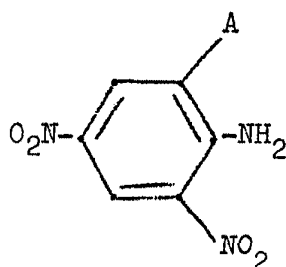
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 13252/65 del 24 de Septiembre de 1965.

5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos de difícil solubilidad en agua, caracterizado por copularse el compuesto diazónico de una amina de la fórmula I

10.



(I)

15.

en la que

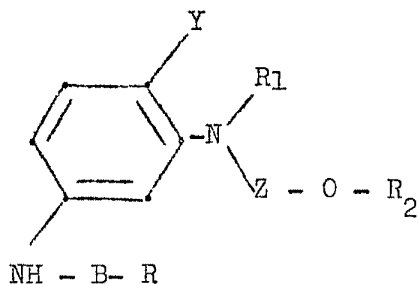
A significa hidrógeno, cloro o bromo, un grupo alquílico inferior, un grupo alcoílico inferior, un grupo carboalcoílico inferior o un grupo alquilsulfonílico inferior,

20.

con un compuesto de la fórmula II



5.



(II)

en la que

10.

Y significa un grupo alcoílico inferior insubstituido, o substituido no ionógenamente,

B significa el grupo -CO-, -COO- o SO<sub>2</sub>-,

R significa un grupo alquílico inferior insubstituido, o substituido no ionógenamente,

15.

Z significa un grupo alquilénico con 2 a 4 átomos de carbono,

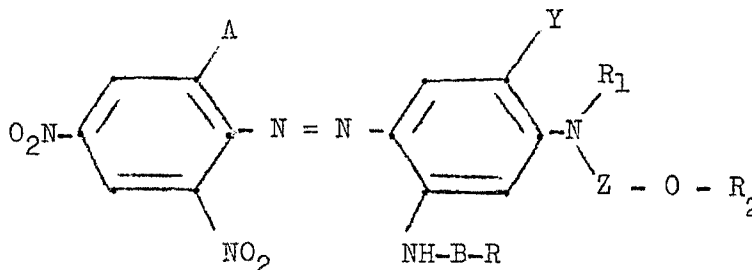
R<sub>1</sub> significa un grupo aralquílico insubstituido, o substituido no ionógenamente en el núcleo, y

R<sub>2</sub> significa un grupo alcoólico inferior insubstituido, o substituido no ionógenamente,

20.

para formar un colorante azoico de la fórmula (III)

25.



(III)



on la que

A tiene el significado expuesto en la fórmula I,  
mientras que

Y, B, R, Z, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el significado expuesto en la  
fórmula II.

5.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de un componente diazótico de la fórmula I en el que A significa hidrógeno, cloro o bromo.

10.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de un componente de copulación de la fórmula II en el que Y significa el grupo metoxilo o etoxilo, B significa el grupo -CO-, R significa el grupo metilo, Z significa el grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, R<sub>1</sub> significa el grupo bencilo y R<sub>2</sub> significa el grupo acetilo.

15.

4. Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos de difícil solubilidad en agua.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 30 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 23 de Septiembre de 1.966

p. a.

**JAIME ISERN**

Firmado: JOSE RODRIGUEZ