

Case 5924/E



340838

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

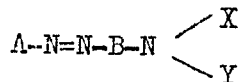
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS BASICOS" a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a valiosos colorantes azoicos básicos, exentos de grupos hidrosolubilizantes ácidos (en particular, grupos de ácido sulfónico o carboxílico) y que corresponden a la fórmula

5.



**POOR  
QUALITY**

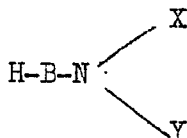


340838

en la que

- A significa el radical de una amina heterocíclica;
- B significa un radical bencénico, ligado, en posición para respecto al grupo amínico, al puente azoico;
- 5.
- X significa hidrógeno, un grupo alquílico (eventualmente, substituido), un grupo arílico, un grupo aralquílico o un grupo cicloalquílico;
- 10.
- Y significa un radical alquilónico al que está ligado, en enlace directo con un átomo de alquilcarbono, el átomo de nitrógeno cíclico de una amina heterocíclica terciaria o cuaternaria; y en la que
- N y X pueden formar parte de un anillo heterocíclico yuxtapuesto a B,
- 15.
- si
- a) se copula un compuesto diazoico heterocíclico con un componente de copulación de la fórmula

20.



donde



340838

B representa un radical benecénico copulante en posición para respecto al grupo amínico, mientras que

5. X e Y tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;

o bien si

b) se hace reaccionar un colorante azoico de la fórmula



donde

A, B y X tienen el significado que se les ha atribuido antes,

15. mientras que

Y significa un radical alquílico que presenta un átomo disociable o un grupo disociable (en particular, un radical haloalquílico o sulfatoalquílico),

20. con una amina secundaria o terciaria de la serie heterocíclica cuyo átomo de nitrógeno constituya el heteroátomo o el único heteroátomo del anillo heterocíclico.

En los componentes de copulación que se han

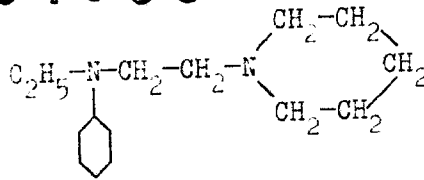


340838

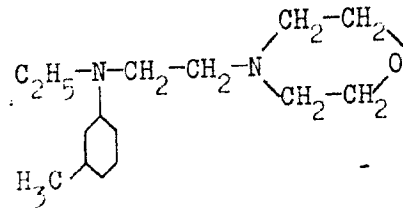
- de utilizar según la modalidad de realización a) del procedimiento aquí expuesto, el grupo amínico puede estar substituido, por ejemplo, por un grupo fenílico, por un grupo bencílico o por un grupo ciclohexílico, pero de preferencia por un grupo alquílico, eventualmente substituido; es decir, por ejemplo, por un grupo metílico, etílico, isopropílico, n-hexílico, beta-cianooctílico, beta-hidroxi-etílico, beta-metoxietílico, beta-cianooctoxietílico, beta-acetoxietílico o beta-fenoxietílico. Sin embargo, debe llevar un radical aminoalquilónico cuyo átomo de aminonitrógeno represente un heteroátomo de un anillo heterocíclico, en particular de un anillo pentagonal o hexagonal, como por ejemplo de un anillo piridínico, pirimidínico, morfolinico o piperidínico.
15. En calidad de componentes de copulación de esta índole cabe señalar los siguientes:

= 5 =

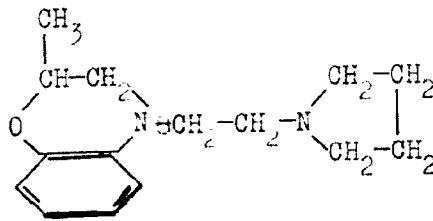
340838



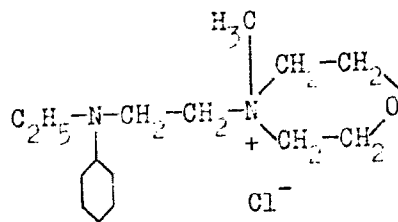
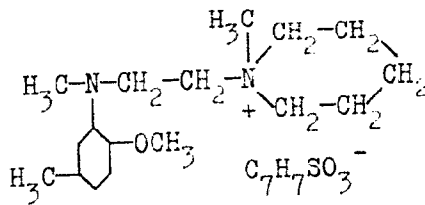
5.



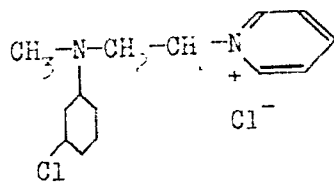
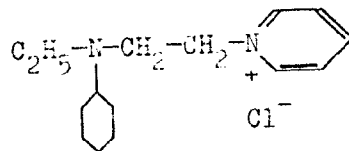
10.

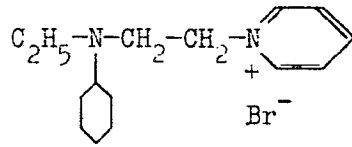


15.

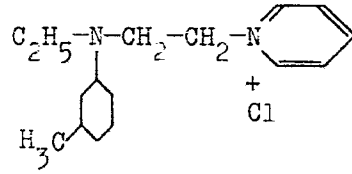


20.

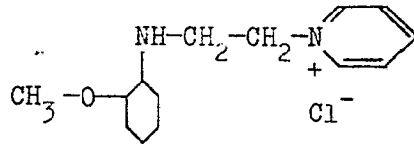
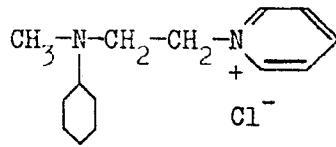




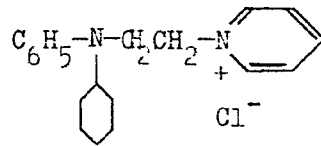
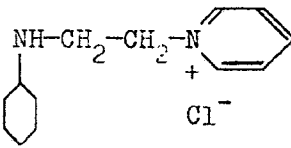
5.



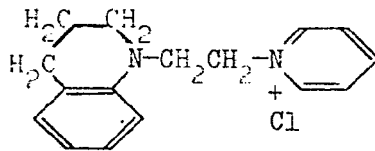
10.



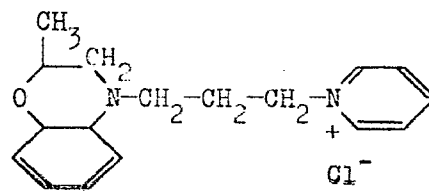
15.



20.



25.





= 7 =

340838

y asimismo

- el cloruro o el bromuro de N,2-(N'-fenil-N',beta-cianoetil)-aminoetilpiridinio,  
el cloruro de N,2-(N'-fenil-N',beta-acetoxietil)-aminoetilpirimidinio,  
5. el cloruro de N,2-(N'-fenil-N',beta-cianoetoxietil)-aminoetilpiridinio,

etcétera.

- Estos compuestos pueden obtenerse por condensación de la respectiva N-haloalquilanilina con una base heterocíclica secundaria o terciaria; por ejemplo, con  
10. piridina, morfolina, tiomorfolina, quinolina, piperidina, pirimidina, pirrolidina, etc.

- En calidad de componentes diazoicos entran  
15. en consideración todas las aminas heterocíclicas diazoables exentas de substituyentes hidrosolubilizantes ácidos; pero en particular las aminas que presentan un anillo pentagonal heterocíclico con 2 ó 3 heteroátomos, sobre todo un átomo de nitrógeno y uno o dos átomos de azufre, de oxígeno o de  
20. nitrógeno como heteroátomos.

De la serie de los componentes diazoicos heterocíclicos cabe señalar a título de ejemplos los siguientes:

- el 2-aminotiazol,  
25. el 2-amino-5-nitrotiazol,



340838

5. el 2-amino-5-cianotiazol,  
el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,  
el 2-amino-4-metiltiazol,  
el 2-amino-4-feniltiazol,  
el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,  
la 3-aminopiridina,  
la 3-aminoquinolina,  
el 3-aminopirazol,  
el 3-amino-1-fenilpirazol,  
10. el 3-aminoindazol,  
el 3-amino-1,2,4-triazol,  
el 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-pirazol,  
el 2-aminobenzotiazol,  
el 2-amino-6-metilbenzotiazol,  
15. el 2-amino-6-cianobenzotiazol,  
el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,  
el 2-amino-6-carboctoxibenzotiazol,  
el 2-amino-6-clorobenzotiazol,  
el 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol,  
20. el 2-amino-6-nitrobenzotiazol  
y asimismo  
el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,  
el 2-amino-1,3,5-tiadiazol y  
el 2-amino-4-fenil- o -4-metil-1,3,5-tiadiazol.  
25. La diazoación de dichos componentes diazoicos  
puede efectuarse por métodos ya de sí conocidos; por ejem-



= 9 =

340838

plo, con ayuda de ácidos minerales (en particular, ácido clorhídrico) y nitrito sódico.

La copulación puede realizarse igualmente de manera ya de sí conocida; por ejemplo, en medio ácido hasta

5. débilmente alcalino, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias amortiguadoras o catalizadores semejantes que influyan en la rapidez de copulación, como por ejemplo piridina o, respectivamente, sus sales.

10. Según la modalidad de realización b) del procedimiento que aquí se expone, se hacen reaccionar colorantes, provistos de grupos haloalquílicos o sulfatoalquílicos, con aminas secundarias o terciarias de la serie heterocíclica (por ejemplo, con piridina, picolina, lutidina, piperidina, piperacina, morfolina, quinolina, pirimidina, pirrolidina, tiomorfolina, etc.), de conveniencia
15. por calentamiento en un exceso de la amina y en presencia o ausencia de un disolvente. Los colorantes provistos de grupos haloalquílicos o sulfatoalquílicos se obtienen ventajosamente por diazoción de una de las citadas aminas
20. de la serie heterocíclica y copulación del compuesto diazoico con una sulfatoalquil- o haloalquilanilina (por ejemplo, con N-metil- o N-etil-N,beta-cloroetil-anilina, N,beta-cianoetil- o N,beta-cloroetil-anilina o N-etil-N,beta-sulfatoetil-anilina.

25. En caso necesario, la purificación de las sales de colorante se efectúa convenientemente por disolución



340838

en agua, en cuyo caso el colorante de partida que no ha reaccionado puede separarse siempre por filtración en forma de un residuo insoluble. De la solución acuosa puede volver a precipitarse el colorante por adición de sales solubles en agua (por

5. ejemplo, cloruro sódico).

Los colorantes cuaternizados que se obtienen según este procedimiento contienen como anión, preferentemente, el radical de un ácido fuerte (por ejemplo, del ácido sulfúrico) o de sus semiésteres, o de un ácido aril-

10. sulfónico, o un ión de halógeno. Dichos aniones que, conforme al procedimiento, se introducen en la molécula del colorante pueden también reemplazarse por aniones de otros ácidos inorgánicos (por ejemplo, del ácido fosfórico o del ácido sulfúrico) o de ácidos orgánicos (por ejemplo, del 15. ácido fórmico, del ácido acético, del ácido cloroacético, del ácido oxálico, del ácido láctico o del ácido tartárico); y en ciertos casos pueden emplearse también las bases libres. Las sales de colorantes pueden utilizarse también en forma de sales dobles (por ejemplo, con haluros de elementos del segundo grupo del Sistema Periódico, en particular 20. cloruro de zinc o de cadmio).

Los colorantes en general y los colorantes con un grupo amínico cuaternizado que se obtienen según este invento sirven para teñir y estampar las más diversas 25. fibras totalmente sintéticas (por ejemplo, fibras de clo-



# 340838

- ruro de polivinilo, de poliamida o de poliuretano), así como fibras a base de poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos (como las fibras de tereftalato de polietileno), pero en particular las fibras de poliacrilonitrilo y las
5. de cianuro de polivinilideno (Darvan). Por fibras de poli-  
acrilonitrilo se entienden sobre todo los polímeros que  
contienen más del 80 % (por ejemplo, 80 a 95 %) de acri-  
lonitrilo; al mismo tiempo contienen 5 a 20 % de acetato  
de vinilo, vinilpiridina, cloruro de vinilo, cloruro de
10. vinilideno, ácido acrílico, éster de ácido acrílico, ácido  
metacrílico, éster de ácido metacrílico, etc. Estos produc-  
tos se expenden, por ejemplo, con marcas como las siguien-  
tes: "Acrilan 1656" (The Chemstrand Corporation, Decatur,  
Alabama, Estados Unidos), "Acrilan 41" (The Chemstrand
15. Corporation), "Creslan" (American Cyanamid Company), "Or-  
lon 44" (Du Pont), "Crylor HH" (Soc. Rhodiaceta SA, Fran-  
cia), "Leacryl N" (Applicazioni Chimiche, Società per A-  
zioni, Italia), "Dynel" (Union Carbide Chem. Corp.), "Ex-  
lan" (Japanese Exlan Industry Co, Japón), "Vonnell" (Mitsu-
20. bishi, Japón), "Verel" (Tennessee Eastman, Estados Unidos),  
"Zefran" (Dow Chemical, Estados Unidos), "Wolcrylon" (Film-  
fabrik Agfa, Wolfen), "Ssaniv" (URSS) y también "Orlon 42",  
"Dralon", "Courtelle", etc.

- Sobre estas fibras (que también pueden teñirse
25. mezcladas entre sí) se obtienen con los nuevos colorantes  
tinturas intensas e iguales, de buena resistencia a la luz



340838

- y buenas propiedades generales de solidez, en particular buena solidez al lavado, al sudor, a la sublimación, al arrugamiento, al decatizado, al planchado, al frote, a la carbonización, al agua, al agua de mar, a la limpieza en seco, a la sobretinción y a los disolventes. Los nuevos colorantes de este invento tienen también, entre otras cualidades, buena estabilidad en una gama mayor de pH, buena afinidad, por ejemplo en soluciones acuosas de diversos índices de pH, y buena resistencia a la lejía; además, los nuevos colorantes muestran en general buena reserva sobre la lana y otras fibras de poliamida natural o sintética.
- 5.
- 10.

- Los colorantes cuaternizados solubles en agua son por lo general poco sensibles a los electrólitos y manifiestan en parte solubilidad marcadamente buena en el agua o en los disolventes orgánicos. La tinción con los colorantes cuaternizados solubles en agua se efectúa por lo común en medio acuoso neutro o ácido, a temperatura de ebullición bajo presión atmosférica o en recipiente cerrado, a temperatura elevada y con presión elevada. Los agentes igualadores corrientes en el comercio no resultan perjudiciales, pero no son necesarios.
- 15.
- 20.

- Los colorantes en cuestión son también aptos, sobre todo, para la tinción en tricromía. Además, a causa de sus resistencias a la hidrólisis, son utilizables con
- 25.



340838

- ventaja para la tinción a temperatura elevada y para la tinción en presencia de lana. También pueden aplicarse a los tejidos fibrosos por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una pasta de estampar que contenga el
5. colorante junto con los agentes auxiliares usuales en la estampación. Se prestan asimismo para la tinción en la masa de productos de polimerización del acrilonitrilo y de otras masas plásticas (eventualmente, disueltas), a los que imparten matices sólidos a la luz y al lavado;
  10. para la tinción de colores al óleo o barnices o, por último, para la tinción del algodón (especialmente, del algodón mordentado), de la celulosa, de la celulosa regenerada y del papel.

Los nuevos colorantes no solubles en agua

15. preparados conforme a este invento que presentan un grupo amínico terciario se emplean convenientemente en forma finamente dividida y con adición de dispersantes, como jabón, lejía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos, o de una combinación de diversos humectantes
20. y dispersantes. Normalmente es conveniente transformar estos colorantes, antes de la tinción, en un preparado colorante que contenga un dispersante y el colorante dividido finamente, de modo que cuando se diluya con agua el preparado colorante se origine una dispersión fina. Ta-
25. les preparados colorantes pueden obtenerse de manera cono-



= 14 =

340838

- cida; por ejemplo, mediante reprecipitación del colorante en ácido sulfúrico y molienda con lejía residual sulfúrica de la suspensión así obtenida; y eventualmente también por molturación del colorante en dispositivos molturadores
5. de gran eficacia, en estado seco o húmedo y con adición o sin adición de dispersantes durante la molienda. Son asimismo aptos para teñir y estampar las más diversas fibras sintéticas, como por ejemplo fibras de poliacrilonitrilo, de cloruro de polivinilo, de poliamida o de poliuretano, pero en particular fibras a base de poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo fibras de tereftalato de polietileno.
- 10.

- Para lograr tinturas más fuertes, por ejemplo sobre fibras de tereftalato de polietileno, resulta conveniente añadir al baño tintóreo un imbibidor o efectuar la operación tintórea bajo presión, a temperaturas superiores a 100° (por ejemplo, a 120°). En calidad de imbibidores son aptos los ácidos carbónicos aromáticos (por ejemplo, el ácido benzoico o el ácido salicílico),
15. los fenoles (por ejemplo, el orto- o para-oxi-difenilo), los compuestos de halógeno aromáticos (por ejemplo, clorobenceno, o-diclorobenceno o triclorobenceno), el fenilmetil-carbinol o el difenilo. En las tinturas bajo presión resulta ventajoso hacer ligeramente ácido el baño tintóreo, por ejemplo mediante la adición de un ácido débil,
20. 25.



= 15 =

# 340838

como el ácido acético.

- Los nuevos colorantes con un grupo amínico terciario demuestran ser muy aptos para teñir por el procedimiento llamado "de la termofijación", según el cual
5. el tejido que se ha de teñir se impregna, de preferencia a temperaturas de 60° a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante que, de conveniencia, contenga de 1 a 50 % de urea y un espesante (en particular, el alginato sódico) y se exprime como de costumbre. Es conveniente exprimir de
10. modo que el género impregnado retenga del 50 al 100 % de su peso inicial en líquido tintóreo.

- Para la fijación del colorante, el tejido así impregnado (de conveniencia después de secado previo; por ejemplo, en una corriente de aire caliente) se calienta
15. a temperaturas superiores a 100° (por ejemplo, entre 180 y 220°).

- Particular interés tiene el procedimiento de termofijación que acaba de exponerse cuando se quieren teñir tejidos mixtos a base de fibras de poliéster y fibras de celulosa (en particular, algodón). En este caso, el
20. líquido de impregnación contiene, además del colorante que se ha de utilizar conforme el invento, colorantes apropiados para teñir el algodón (por ejemplo, colorantes directos o colorantes de tina) o, en particular, los llamados "colorantes reactivos", es decir, colorantes fijables a la fibra
25. de celulosa con formación de una ligadura química, o sea,



= 16 =

340838

- por ejemplo, colorantes que contienen un radical clorotriacínico o clorodiacínico. En el último como resulta conveniente añadir a la solución de fulardeo un agente aceptor de ácido (por ejemplo, un carbonato, fosfato, borato o perborato alcalino o, respectivamente, sus mezclas). Cuando se emplean colorantes de tina es necesario, después del tratamiento térmico, un tratamiento del tejido fulardeado, por medio de una solución acuosa alcalina de uno de los agentes de reducción usuales en la tintorería de tina.
- 5.
10. Las tinturas obtenidas sobre las fibras de poliéster según el procedimiento aquí expuesto se someten de conveniencia a un tratamiento final, por ejemplo mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.
15. El procedimiento aquí expuesto sirve también para teñir tejidos mixtos a base de fibras de poliéster y lana, porque la lana queda bien reservada y puede teñirse posteriormente con un colorante para lanas.
20. En lugar de aplicarse por impregnación, los colorantes que se han indicado pueden, según el procedimiento aquí expuesto, aplicarse también por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una pasta de estampar que, junto a los agentes auxiliares usuales en la estampación, como humectantes y espesantes, contiene el colorante
25. finamente disperso, eventualmente en mezcla con uno de los



= 17 =

340838

colorantes para algodón que se han mencionado antes, y eventualmente en presencia de urea y/o de un agente aceptor de ácido.

5. Por el procedimiento que aquí se expone se obtienen tinturas y estampados vigorosos, de excelentes propiedades de solidez, en particular buena solidez a la luz, a la sublimación, al decatizado, al lavado y al agua de cloro. Otra ventaja más radica en la buena reserva para la lana y el algodón que presentan los colorantes utilizables conforme a este procedimiento.
- 10.

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

15. EJEMPLO 1

20. 3,88 partes de 2-amino-6-etoxibenzotiazol se diazoan de manera conocida en ácido sulfúrico al 85 %, con nitrito sódico. La solución de ácido sulfúrico del compuesto diazoico se instila en una solución de 5,25 partes de cloruro de N,beta-(N'-etil-N'-fenil)-aminoctilpiridinio en 100 partes de hielo y 100 partes de agua y se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad congo mediante adición de acetato sódico. Terminada la copulación, se precipita de la



340838

solución, de color rojo oscuro, el colorante, por adición de cloruro sódico. Este colorante tiñe las fibras de poli-acrilonitrilo con tonos rojos vivos de muy buena solidez a la luz.

5. Si en lugar del 2-amino-6-etoxibenzotiazol se emplean los compuestos diazoicos reseñados en la columna II de la tabla que sigue, se obtienen colorantes de los matices que se indican en la columna III.

	I	II	III
10.	1	2-amino-6-etilbenzotiazol	rojo
	2	2-amino-5-nitrotiazol	violado
	3	2-amino-5-nitro-4-metiltiazol	violado
	4	3-amino-1,2,4-triazol	amarillo
	5	5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol	rojo
15.	6	2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol	rojo
	7	2-amino-1,3,4-tiadiazol	anaranjado
	8	2-amino-4-fenil-1,3-tiazol	rojo
	9	2-amino-6-nitrobenzotiazol	violado

20. Prescripción tintórea:

Se disuelve en 5000 partes de agua 1 parte del colorante, con adición de 2 partes de ácido acético al 40 %. En este baño tintóreo se introducen, a 60°, 100 partes de hilo seco de fibras cortadas de poliacrilonitrilo.



= 19 =

340838

Se aumenta la temperatura en el curso de media hora hasta 100° y se tiñe durante una hora a temperatura de ebullición. Luego se enjuaga bien la tintura y se la seca.

EJEMPLO 2

5. Se disuelven en agua 9,4 partes de 3-aminopiridina, con adición de 25 cc de ácido clorhídrico concentrado, y se diazoa la solución, a 0°, con una solución acuosa de 6,9 partes de nitrito sódico. Se hace afluir la solución de cloruro de diazonio a una solución acuosa de
10. 24,9 partes de cloruro de N,beta-(N'-metil-N'-fenil)-aminoetilpiridinio, a temperatura de 0 a 5°, se ajusta la mezcla de copulación a pH de 5 a 5,5 por instalación lenta de lejía diluída de sosa cáustica y se aísla, por salificación con bromuro sódico, el colorante que se ha originado.
15. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con tonos amarillos de buena solidez a la luz.

Si en lugar de la 3-aminopiridina se emplean los componentes diazoicos que se reseñan en la columna II de la tabla que sigue, se obtienen colorantes del matiz

20. que se indica en la columna III.



340838

I	II	III
1	2-amino-6-etoxibenzotiazol	rojo
2	5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol	rojo
3	2-amino-1,3,4-tiadiazol	anaranjado
5. 4	2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazol	anaranjado
5	2-amino-5-nitrotiazol	violado

EJEMPLO 3

10. Se procede como en el Ejemplo 1, pero empleando como componente de copulación una solución de 5,5 partes de N,beta-(N'-cloropiridinio)-etil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina. El colorante que se obtiene tinte las fibras de poliacrilonitrilo con matices burdeos sólidos.

15. Si se emplean como componente de diazoación los compuestos que se reseñan en la columna II de la tabla que sigue, se obtienen colorantes del matiz que se indica en la columna III.



= 21 =

340838

I	II	III
1	2-amino-5-nitrotiazol	azul
2	5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol	burdeos
3	2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol	burdeos
5. 4	2-amino-4-metil-5-nitrotiazol	azul

Se obtienen también colorantes de propiedades muy parecidas si, en lugar de la N,beta-(N'-cloropiridinio)-etil-tetrahidroquinolina, se emplea 2-metil-4-(beta-N'-cloropiridinio)-etilbenzomorfolina.

10. En la tabla que sigue se reseñan, en la columna II, otros colorantes azoicos preparados por copulación según los Ejemplos 1 a 3; estos colorantes tiñen el poliacrilonitrilo con el matiz que se indica en la columna III.



340838

I	II	III
5.		rojo
10.		burdeos
15.		escarlata
20.		escarlata
25.		rojo

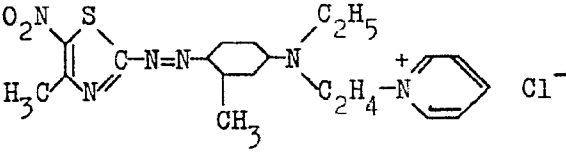
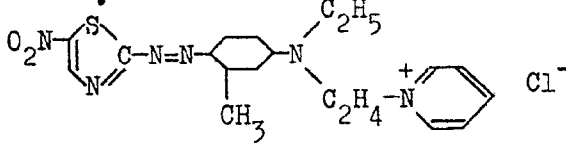
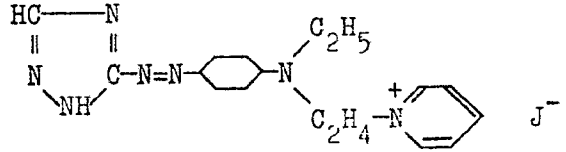
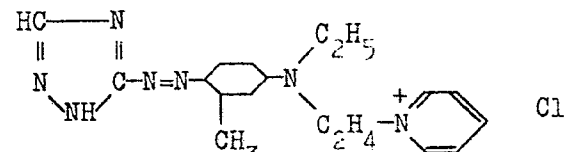
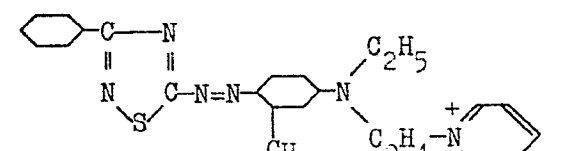


340838

	II	III
6		rojo
10.		violado
15.		azul
20.		violado
25.		violado



340838

I	II	III
5. 11		azul
10. 12		azul
15. 13		amarillo
20. 14		anaranjado
25. 15		rojo

= 25 =



340838

I	II	III
5. 16	 <chem>C1=NC(=N1)C(=N2C=CC=C2N(CCN)C3=CC=CC=C3N(C)CC)C4=CCCCC4</chem> Br <sup>-</sup>	rojo
10. 17	 <chem>C1=NC(=N1)C(=N2C=CC=C2N(C)C(C)OC)C3=CC=C(C=C3)N(C)CC4=CC=CC=C4N(C)CC</chem> Cl <sup>-</sup>	verdeos
25. 18	 <chem>C1=NC(=N1)C(=N2C=CC=C2N(CCN)C3=CC=C(C=C3)N(C)CC)C4=CC=C(C=C4)CN</chem> Br <sup>-</sup>	escarlata
20. 19	 <chem>C1=NC(=N1)C(=N2C=CC=C2N(CCN)C3=CC=C(C=C3)N(C)CC)C4=CC=C(C=C4)CN</chem> Cl <sup>-</sup>	rojo
25. 20	 <chem>C1=NC(=N1)C(=N2C=CC=C2N(CCN)C3=CC=C(C=C3)N(C)CC)C4=CC=C(C=C4)CN</chem> ZnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	anaranjado



340838

I	II	III
5. 21		rojo
10. 22		burdeos
15. 23		burdeos



340838

EJEMPLO 4

- Se disuelven 17,7 partes de 5-amino-3-fenil-  
-1,2,4-tiadiazol en una mezcla de 85 partes de ácido acé-  
tico glacial y 15 partes de ácido propiónico y, a tempe-  
5. ratura de 10 a 15°, se instila esta solución en una mezcla  
de 100 volúmenes de ácido nitrosilsulfúrico 1-n, 85 partes  
de ácido acético glacial y 15 partes de ácido propiónico.  
Se agita a 15° hasta que se origina una solución amarillenta  
clara y se añaden entonces 2 partes de urea. A con-  
10. tinuación se hace afluir a la solución diazoica una  
solución de 18,4 partes de N-etil-N,2'-cloroetilánilina  
en 100 partes de ácido acético glacial, se agita una hora  
a 10° y se vierte la mezcla en una solución de 500 partes  
de acetato sódico cristalizado en 3000 partes de agua. Se  
15. separa por succión el colorante rojo precipitado, se le  
lava con agua y se le seca. 18,6 partes de este colorante  
se disuelven en 50 partes de N-metilpiperidina y, con adi-  
ción de 0,5 partes de yoduro sódico, se agita durante 14  
horas a temperatura de reflujo, hasta que una muestra se  
20. disuelve en agua con limpidez. Se vierte entonces la mez-  
cla reaccional en 1300 partes de agua, se trata con 60  
partes de sal común y se agita hasta la precipitación  
cristalina del colorante. Después de filtrar y secar, se  
obtiene un polvo colorante rojo, que tinte las fibras de



340838

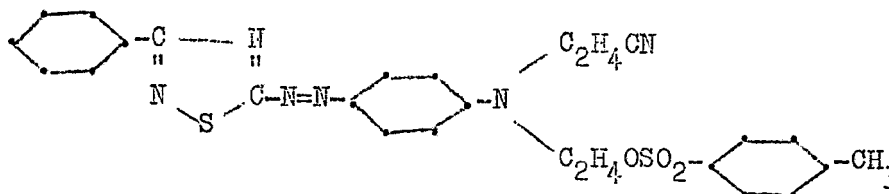
poliacrilonitrilo, en baño acuoso, con tonos rojos brillantes y sólidos.

Se obtienen también colorantes rojos semejantes empleando piridina, piperidina, morfolina, N-metilmorfolina o N-metilpirrolidina en lugar de la N-metilpiperidina.

EJEMPLO 5

Se calientan en reflujo durante 3 horas 10,0 partes del colorante monoazoico de la fórmula

10.



15.

con 20 partes de piridina anhidra. Se diluye luego la mezcla reaccional con 100 partes de clorobenceno anhidro, lo que hace que se precipite en forma cristalina la sal cuaternaria, se filtra, se lava con un poco de benceno y se seca. El colorante obtenido tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices escarlatas brillantes, de muy buena

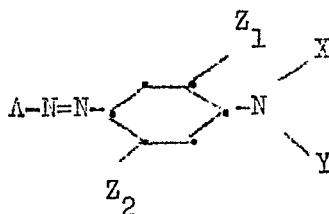


# 340838

solidez a la luz.

En la tabla que sigue se reseñan otros colorantes preparados según el método que se ha descrito en los Ejemplos 4 y 5; estos colorantes corresponden a la fórmula general

5.



10.

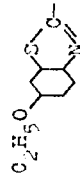
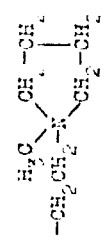
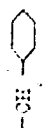

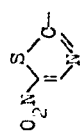


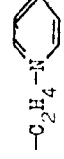
y están definidos de acuerdo con el significado de A, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, X e Y.



= 30 =

3:0838

340838

Nr.	A	X	Y	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Naziv
1		CH <sub>3</sub>		COH <sub>3</sub>	OH <sub>2</sub>	burleos
2	"			H	H	oscarlata
3		-CH <sub>3</sub>		H	Cl	violato
4	"	-CH <sub>3</sub>		COH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	azul
5	"	-CH <sub>3</sub>		OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	azul

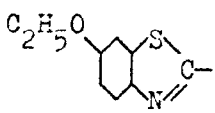
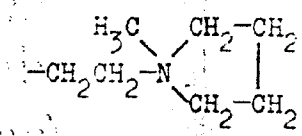
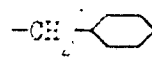
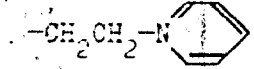
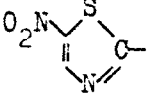
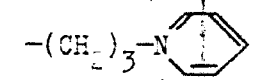
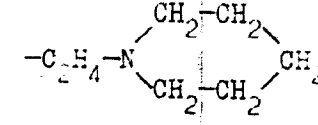
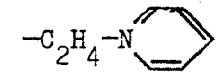
5.

10.

15.

POOR  
QUALITY

340838

Nr.	A	X	Y
1		$\text{CH}_3$	
5.	"		
10.		$-\text{CH}_3$	
15.	"	$-\text{CH}_3$	
5	"	$-\text{CH}_3$	



340838

Y	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Matiz
$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\  \diagdown \quad   \\  \text{CH}_2\text{-N} \quad \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\  \diagup \quad   \\  \quad \quad \text{CH}_2\text{-CH}_2  \end{array}  $	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	burdeos
$  \text{CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_5  $	H	H	escarlata
$  \text{N}(\text{CH}_2)_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_5  $	H	Cl	violado
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\  \diagdown \quad   \\  \text{4-N} \quad \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\  \diagup \quad   \\  \quad \quad \text{CH}_2  \end{array}  $	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	azul
$  \text{4-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_5  $	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	azul

POOR  
QUALITY



340838

= 31 =

340838

Nr.	A	X	Y	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	matiz
6		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	H	violado
7	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	H	violado
8	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CN	"	H	H	violado
9	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>		H	CH <sub>3</sub>	azul
10	"	-CH <sub>2</sub> -		H	H	violado

5.

10.

15.

20.

340838

5.

10.

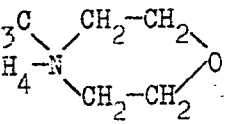
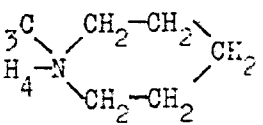
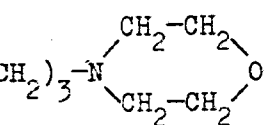
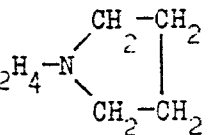
15.

20.

Nr.	A	X	Y
6		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
7	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
8	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CN	"
9	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	
10	"	-CH <sub>2</sub> -	



340838

Y	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	matiz
	H	H	violado
	H	H	violado
"	H	H	violado
	H	CH <sub>3</sub>	azul
	H	H	violado



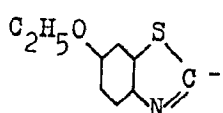
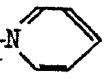
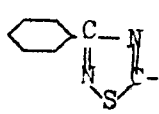
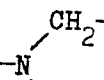
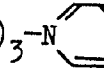
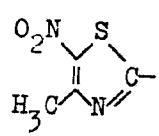
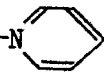
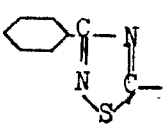
340838

= 32 =

340838

Nr	A	X	Y	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Matiz
5. 11		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CN	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -N	H	H	escarlata
10. 12		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -N 	H	CH <sub>3</sub>	rojo
13	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N	H	H	rojo
15. 14		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -N	H	CH <sub>3</sub>	azul
20. 15		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	H	CH <sub>3</sub>	rojo

340838

Nr	A	X	Y
5. 11		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CN	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -N 
10. 12		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -N  -C   CH <sub>2</sub> -C
13	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N 
15. 14		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -N 
20. 15		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"

= 32 =



340838

Y	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Matiz
<chem>C2H4N1c1ccccc1</chem>	H	H	escarlata
<chem>C2H4N1(C2H4)2c1ccccc1</chem>	H	CH <sub>3</sub>	rojo
<chem>(CH2)3N1c1ccccc1</chem>	H	H	rojo
<chem>C2H4N1(C)Cc1ccccc1</chem>	H	CH <sub>3</sub>	azul
"	H	CH <sub>3</sub>	rojo



340838

340838

= 33 =

Nr	A	X	Y	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Matiz
16		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	H	rojo
17	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	OH <sub>3</sub>	rojo
18	"	-CH <sub>3</sub>		OCH <sub>3</sub>	H	rojo
19	"	-CH <sub>3</sub>	"	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	burdeos
20	"	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>		H	CH <sub>3</sub>	rojo

5.

10.

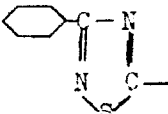
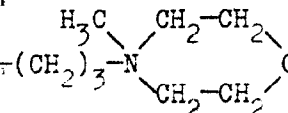
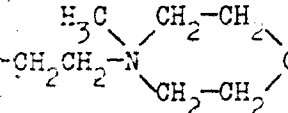

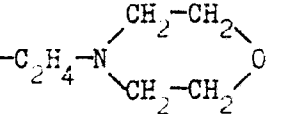
15.

340838

5.

10.

15.

Nr	A	X	Y
16		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
17	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
18	"	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -N 
19	"	-CH <sub>3</sub>	"
20	"	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -N 

33 =



340838

Y	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Matiz
	H	H	rojo
	H	CH <sub>3</sub>	rojo
	OCH <sub>3</sub>	H	rojo
"	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	burdeos
	H	CH <sub>3</sub>	rojo



340838

340238

= 34 =

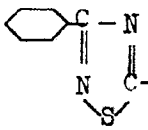


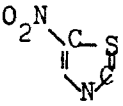
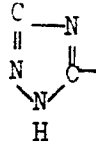

Nr.	A	X	Y	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Matiz
21		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -N-	H	H	rojo
22	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	"	H	CH <sub>3</sub>	rojo
23		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	"	H	H	violado
24		-CH <sub>3</sub>	"	-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	escarlata
25	"	-OH <sub>2</sub> -	"	H	H	amarillo

5.

10.


15.

340838

Nr.	A	X	Y
5.	21 	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - 
	22 "	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O 	"
10.	23 	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	"
15.	24 	-CH <sub>3</sub>	"
	25 "	-CH <sub>2</sub> - 	"



342338

	$Z_1$	$Z_2$	Matiz
	H	H	rojo
	H	CH <sub>3</sub>	rojo
	H	H	violado
	-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	escarlata
	H	H	amarillo



340838

340838

= 35 =

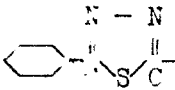
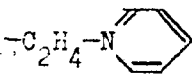
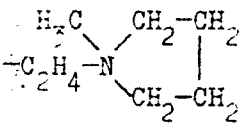
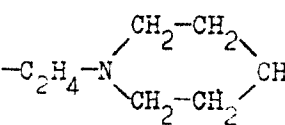
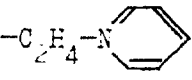
Nr.	A	X	Y	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Matiz
26		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	H	rojo
27	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	CH <sub>3</sub>	rojo
28	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ON		H	H	escarlata
29	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		H	H	rojo
30	"	H	"	OCH <sub>3</sub>	H	rojo

5.

10.

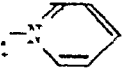
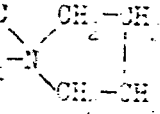
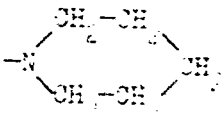

15.

340838

Nr.	R	X	Y
5.		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10.	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
15.	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	
15.	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	
30	"	H	"



340930

Y	$E_1$	$Z_2$	Matiz
	H	H	rojo
	H	CH <sub>3</sub>	rojo
	H	H	escarlata
	H	H	rojo
"	OCH <sub>3</sub>	H	rojo



340838

= 36 =

340838

Nr.	A	X	Y	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Matiz
31		H		OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	burdeos
32	"	CH <sub>3</sub>		OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	burdeos
33		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	H	anaranjado
34		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	CH <sub>3</sub>	anaranjado

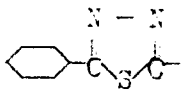
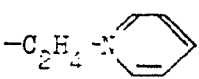
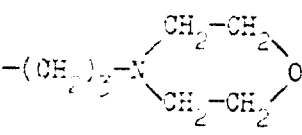
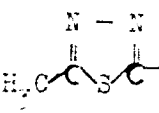
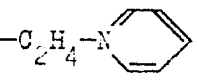
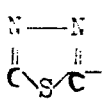
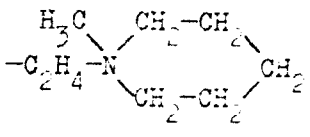
5.

10.

15.

3838

5.  
10.  
15.

Nr.	A	X	Y
31		H	
32	"	CH <sub>3</sub>	
33		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
34		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

= 36 =



340838

	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Matiz
	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	burdeos
	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	burdeos
	H	H	anaranjado
	H	CH <sub>3</sub>	anaranjado



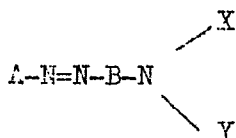
340838

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 7377/66 del 23 de Mayo de 1966 y 3390/67 del 8 de Marzo 5. de 1967, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos básicos, de la fórmula

10.



en la que

15.

- A significa el radical de una amina heterocíclica;
- B significa un radical bencénico, ligado, en posición para respecto al grupo amínico, al puente azoico;
- X significa hidrógeno, un grupo alquílico (eventualmente, substituído), un grupo arílico, un grupo aralquílico o un grupo cicloalquílico;
- Y significa un radical alquilénico al que está



340838

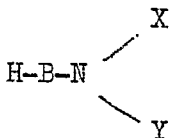
ligado, en enlace directo con un átomo de alquilcarbono, el átomo de nitrógeno cíclico de una amina heterocíclica terciaria o cuaternaria;

5. y en la que

N y X pueden formar parte de un anillo heterocíclico yuxtapuesto a B,

caracterizado

a) por copularse un compuesto diazoico heterocíclico  
10. con un compuesto de copulación de la fórmula



donde

15. B representa un radical bencénico copulante en posición para respecto al grupo amínico, mientras que

X e Y tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;

20. o bien

b) por hacerse reaccionar un colorante azoico de la fórmula



= 40 =



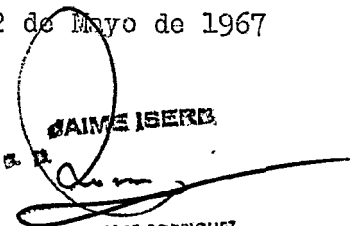
340838

4. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos básicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 40 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Mayo de 1967

p.a.

  
DAIVE ISERB  
Firmado: JOSE RODRIGUEZ