

343382

P.- 35.933

Case 66: 409 C

C09 B 29/085

343382

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN **por 20 años**

a nombre de AMERICAN ANILINE PRODUCTS, INC.,

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en P.O. Box 3063, Paterson, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE PREPARAR UN COLORANTE MONOAZOICO"

(Clase Internacional C09b).



En los últimos años, la industria de los materiales colorantes ha llevado a cabo un considerable esfuerzo para encontrar materiales apropiados para teñir fibras de poliéster aromático. Se producen estas fibras, que tienen notable utilidad como materiales textiles, por ejemplo, calentando un glicol de la fórmula $HO(CH_2)_nOH$, en que n es un entero mayor que uno, pero que no excede de diez, con ácido isoftálico o tereftálico o con un derivado del mismo formador de éster, por ejemplo, un éster o semiéster alifático o arílico, un haluro de ácido o una sal de amonio o de amina, en condiciones a las cuales se efectúa la policondensación. De estos poliésteres, el tereftalato de polietileno, o "Dacron", ha producido notable impacto en la industria textil.

En el teñido continuo de fibras de esta clase, existen serios problemas para obtener suficiente líquido de impregnación sobre las fibras juntamente con suficiente colorante, y para acelerar la rapidez de difusión del colorante dentro de la fibra. Es de gran importancia que los artículos absorban la mayor cantidad posible de líquido de teñido y que la rapidez de difusión y, por consiguiente, la velocidad de fijación del colorante, sean lo más elevadas posible.

Se tiñen convencionalmente los poliésteres mediante métodos de teñido con disolventes, métodos de teñido en dispersión, o mediante métodos de termofijación, por ejemplo el procedimiento "Thermosol". Este procedimiento, que supone el uso de calor controlado, por ejemplo, aire caliente o rodillos calentados de contacto, es convenientemente utilizado para teñir fibras



de poliéster y de poliamida, y mezclas que contienen estas fibras. Se utilizan temperaturas de 180-220°C durante 30 a 90 segundos. Si la tela contiene algodón o rayón de viscosa, además de las fibras sintéticas, no hay peligro de dañar las porciones celulósicas, pero cuando está presente lana, la temperatura debe ser mantenida dentro de 180-200°C y se debe reducir el tiempo hasta 30 segundos.

El empleo de componentes de copulación de amina terciaria que contienen dos grupos hidroxialcohilo en la preparación de tintes ha sido conocido durante muchos años, pero tales tintes carecen de valor como colores para fibras de poliéster. En los años recientes se ha dedicado considerable atención a la modificación de los sustituyentes de hidroxialcohilo para dar nuevos colores que posean buena afinidad para las fibras de poliéster. Una de estas modificaciones consiste en preparar el compuesto diacetoxi por acilación con cloruro de acetilo, vease la Patente de EE.UU. N° 3.178.405. Desgraciadamente, a medida que aumenta el tamaño de la molécula por cambio en el agente acilante, disminuye rápidamente la eficacia del material colorante producido, como color para el poliéster. Uno de los problemas serios encontrados con relación a los materiales colorantes de este tipo, es la aptitud del producto para acumularse sobre las fibras en una cantidad proporcional a la cantidad del tinte aplicada por métodos de teñido con portador. La mayoría de los agentes acilantes, distintos del cloruro de acetilo, dan colorantes que no se acumulan sobre las fibras, independientemente de la cantidad de tinte que se utiliza en el baño de teñido.



Estos tintes son desgraciadamente inadecuados para el uso en fábricas textiles, puesto que no puede obtenerse la intensidad deseada de color.

5 Hemos descubierto que las deficientes
cualidades de estos productos resultan en parte de la
presencia de cantidades sustanciales de componente de
dihidroxi~~al~~cohilo sin reaccionar en el producto final.
En la solicitud americana N^o 567.829 presentada el 26 de
julio de 1966, hemos descrito y reivindicado una nueva
10 modificación de los grupos dihidroxi~~al~~cohilo usando un
clorocarbonato de alcoholo, tal como clorocarbonato de
etilo. Hemos descubierto que, si se usan agentes acilan-
tes distintos del cloruro de acetilo es de ordinario im-
posible obtener una mezcla colorante final exenta de com-
15 puesto dihidroxi~~al~~cohilo sin reaccionar, cualquiera que
sea la cantidad de agente acilante usada para intentar
completar la reacción. En la preparación de los nuevos
colorantes de dicha solicitud hemos eliminado el inde-
seable compuesto de dihidroxi~~al~~cohilo por el uso de un
20 agente fijador de ácido de amina terciaria que no se
copula con el agente copulador ni sirve para acilar los
grupos hidroxilo libres. Aunque el uso del agente fijador
de ácido elimina en exencia los compuestos de dihidroxi~~al~~
cohilo, la reacción no llega a terminarse en realidad,
25 ya que siempre queda una cantidad mensurable de material
de monohidroxi~~al~~cohilo.

30 Se ha encontrado ahora una nueva clase
de materiales colorantes monoazóicos insolubles en agua,
que tienen notable afinidad para las fibras de poliéster
aromático y a las cuales se pueden aplicar mediante méto-

2-11-67

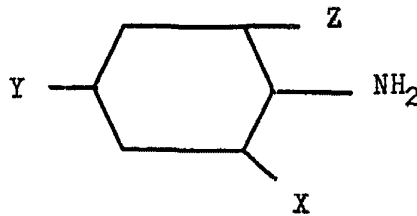
- 4 - 343382



dos de teñido con portador para lograr una acumulación sobre la fibra que es proporcional a la cantidad de tinte que se aplica. Sorprendentemente estos nuevos materiales colorantes poseen mayor fuerza tintórea que la de los colorantes monoazóicos conocidos. Además, los tintes tienen buena fijeza a la luz, excelentes características de sublimación, y protegen la lana y el algodón en telas mixtas.

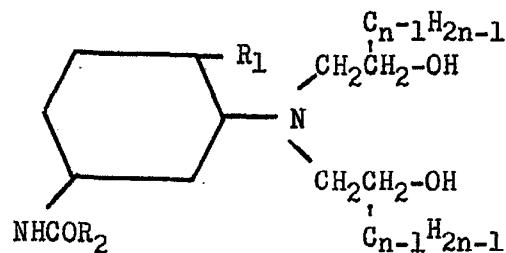
De acuerdo con la presente invención, se crea un material colorante monoazóico que consiste esencialmente en el producto de reacción de:

(a) una arilamina diazotada de la fórmula:



en que X es NO₂, halógeno, H, SO₂ alcoholo, SO₂NH₂, CONH₂, CO alcoholo, CN o CF₃; Y es NO₂ ó CN; Z es X o Cl, Br, NO₂ o CN, y

(b) un componente de copulación de la fórmula:





en que R_1 es H ó OR_2 y R_2 es un radical alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y n tiene un valor de uno a dos. Se hacen reaccionar los grupos hidroxialcohilo del componente de copulación, ya sea antes o después de la copulación, con cantidades por lo menos estequiométricas de ambos:

5

10

15

20

25

30

2-11-67

- (1) un haluro de ácido enérgico, por ejemplo, los alcohilclorocarbonatos, haluros de acilo cloruros de alcohilsulfonilo, cloruros de arilsulfonilo, cloruro de tionilo, y
- (2) una alcohilo inferior formamida o acetamida mono- o di-N-sustituída, a una temperatura elevada de 30 a 100°C hasta que la mezcla de reacción queda substancialmente libre de componentes de copulación no reaccionados.

El producto de reacción es una mezcla que hemos sido incapaces de identificar de manera positiva, usando cualquiera de los medios ordinarios de análisis estructural; por ejemplo, infrarojos, resonancia magnética nuclear, o análisis elemental. Por mediciones del punto de fusión y cromatografía, así como por el comportamiento, hemos determinado que los colorantes de este invento difieren drásticamente de los de la solicitud citada y que la mono- o di-alcoholformamida participa claramente en la reacción.

La modificación de los grupos hidroxialcohilo del componente de copulación de 3-N,N-dihidroxialcohol acetanilida, puede ser llevada a cabo ya sea antes,

343382



o después de la copulación. Un componente copulador modificado antes de la copulación es, desde luego, útil de por si en la preparación de colorantes copulando simplemente el componente modificado en cualquier amina diazotada capaz de copulación en un medio ácido.

5

De acuerdo con el método de la presente invención se puede modificar el componente de copulación disolviéndolo en cualquiera de las aminas designadas, la cual se utiliza convenientemente en la reacción al mismo tiempo como disolvente y como reactivo, y agregándole por lo menos una cantidad estequiométrica (2 moles referidos a los grupos hidroxialcohilo del copulador) y de preferencia un exceso de 25 a 50% sobre la cantidad estequiométrica, del haluro de ácido enérgico. El uso de la amida como disolvente provee evidentemente la cantidad estequiométrica, referida al copulador, de amida N-sustituída. Naturalmente es posible, aunque menos conveniente, agregar la amida N-sustituída en por lo menos una cantidad estequiométrica y llevar a cabo la reacción en un medio inerte, por ejemplo alcohol butílico terciario.

10

15

20

Se opera la reacción a una temperatura comprendida entre 30 y 100°C. y se continúa durante varias horas hasta que el compuesto de dihidroxialcohilo no reaccionado es substancialmente eliminado de la mezcla de reacción. Naturalmente, el tiempo de reacción variará de acuerdo con la temperatura y por esta razón se prefiere utilizar temperatura más elevada, por ejemplo, de 60 a 100°C. para completar la reacción en un período mínimo de tiempo. El grado hasta el cual se ha completado la reacción puede determinarse fácilmente mediante un

30

2-11-67



exámen del producto. Si hay una cantidad substancial del
componente dihidroxialcohilo en el producto final, la
fijeza a la luz del producto insuficientemente reacciona-
do, según se determina mediante métodos acelerados de en-
5 sayo en laboratorio es marcadamente inferior a la de un
producto completamente reaccionado. La entrada de amida
en la reacción facilita la eliminación del compuesto de
dihidroxialcohilo no reaccionado. Para abreviar el tiempo
necesario de reacción, se puede utilizar un agente de
10 amina terciaria fijador de ácido tal como trimetilamina,
trietilamina o piridina, en cantidades estequiométricas,
para que reaccione con el ácido clorhídrico desprendido
durante la reacción.

Se usó el análisis cromatográfico en capa
15 delgada para verificar el hecho de que los colorantes
preparados de acuerdo con el método del invento consti-
tuyen mezclas complejas. La técnica del análisis cromatográfico
en capa delgada separa el colorante en sus
diversos componentes. La técnica empleada fué, primero,
20 preparar una solución al 5% del colorante en acetona. Se
hicieron manchas con 4 microlitros de esta solución so-
bre una placa de vidrio sobre la cual se había depositado
por colada previamente una capa de 250 micras de
gel de sílice. Después de secar, la mancha fué eluída
25 con una solución de benceno/acetona al 4/1 en volúmen.
A medida que la mancha de colorante emigra verticalmente
subiendo por la placa, se separan los diversos componen-
tes del colorante. Es decir que, dependiendo de su pola-
ridad, de su solubilidad relativa, etc., en el líquido
de elución, cada componente emigrará hasta una altura di-
30



ferente sobre la placa. De esta manera, se comprobó que los colorantes preparados de acuerdo con el método del invento son mezclas complejas. La cromatografía probó también que la amida entra en la reacción de un modo definitivo y que las mezclas son de la misma composición, con independencia de la amida y otros reactivos designados que se emplean para modificar los grupos hidroxialcohilo del componente copulador.

Las amidas y los haluros de ácido energicos útiles en el método del invento son, en su mayor parte, productos químicos intermedios disponibles en el comercio.

Son formamidas y acetamidas adecuadas: N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-diethylacetamida, N,N-diethylformamida, N,N-di-t-butylformamida y la N-mono-t-butylformamida.

Ejemplos de clorocarbonatos de alcoholo adecuados útiles en el procedimiento del invento son el clorocarbonato de etilo, el clorocarbonato de metilo y el clorocarbonato de butilo terciario. Son haluros de acilo adecuados, por ejemplo, cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de benzóilo y cloruro de butirilo. Ilustrativos de los cloruros de sulfonilo útiles son el bencenosulfonilcloruro, el metanosulfonilcloruro y el cloruro de t-butilsulfonilo.

Según se hizo notar más arriba, se puede llevar a cabo la copulación ya sea antes ya después de la modificación del componente copulador. Se lleva a cabo la reacción de copulación de la manera convencional a 0-5°C en un medio ácido acuoso, con o sin el uso de un



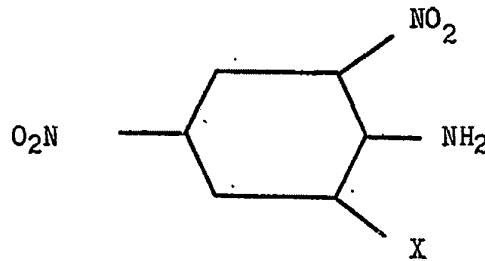
agente fijador de ácido, tal como acetato de sodio. Después de la reacción de copulación, se separan por filtración los materiales colorantes monoazúcos precipitados, y se los lava.

5

Es de importancia particular una nueva clase de colorantes monoazoicos azules preparados de acuerdo con el método del invento haciendo reaccionar:

a) Un 1-amino-2,4-dinitro-6-halobenzeno diazotado de la fórmula

10

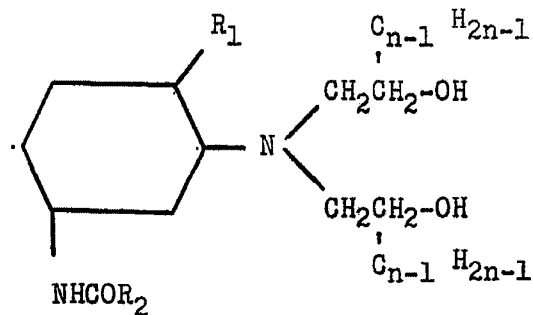


15

donde X es Cl o Br, y

(b) un componente copulador de la fórmula:

20



25

donde R_1 , R_2 y n tienen los significados citados.

Los grupos hidroxialcohilo del componente copulador son hechos reaccionar, antes o después de la copulación, con, al menos, una cantidad estequiométrica

30

2-11-67



de un dorocarbonato de alcoholo de la fórmula



5 donde R es un radical alcoholo con 1-5 átomos de carbono y al menos cantidades estequiométricas de una di-alcoholo inferior—formamida, tal como dimetilformamida o dietilformamida, a una temperatura elevada de 30-100°, hasta que la mezcla de reacción esté sustancialmente libre de componente copulador sin reaccionar.

10 La diazotación del 1-amino-2,4-dinitro-6-halobenceno se lleva a cabo por métodos conocidos en la técnica desde hace muchos años. Convenientemente, la amina diazotable es agitada hasta solución en ácido sulfurico concentrado a 20-25° y se añade a ella ácido nitrosil
15 sulfúrico para formar el compuesto diazoico, que se conserva para la reacción de copulación.

Se pueden normalizar los materiales colorantes preparados de acuerdo con el invento ya sea como una pasta dispersada o un polvo dispersado mediante cualesquiera de las técnicas normalizadoras básicas que ya
20 son conocidas en la técnica desde hace muchos años; es decir, mediante el uso de cantidades apropiadas de agentes dispersantes y normalizadores comunes, por lo general juntamente con pequeñas cantidades de agente humectante
25 aniónico para facilitar la dispersión.

Se producen pastas normalizadas moliendo en húmedo el colorante en un equipo convencional, en presencia de un agente dispersante, de preferencia ligninsulfonato de sodio o alcoholnaftalensulfonato de sodio. Se utilizan
30 convenientemente diversos otros agentes dispersantes



comercialmente disponibles, tales como sales de sodio de polielectrólitos carboxilados y los naftalensulfonatos; por ejemplo, los productos de condensación de naftaleno sulfonado y formaldehído, por ejemplo dinaftilmetano-disulfonato de sodio. Se rebaja o normaliza la pasta dispersada hasta una concentración normal con un diluyente, tal como sulfato de sodio o dextrina. Según se hizo notar más arriba, se puede agregar cualquier agente humectante convencional, por ejemplo, cetil sulfonato de sodio, para humedecer el producto. El contenido de color final de la pasta terminada es por término medio de 10 a 40% en peso (color puro) de base de material colorante activo.

Se preparan polvos dispersados normalizados, moliendo en húmedo el color en presencia de un dispersante, tal como los mencionados más arriba, en un equipo tal como un molino de bolas, o un molino Werner-Pfleiderer o uno de desgaste. Se seca en estufa o por pulverización el material dispersado y se micropulveriza si así fuera conveniente, para dar el polvo dispersado. Se rebaja o normaliza el color hasta una concentración normal en un mezclador con un diluyente, por ejemplo sulfato de sodio o dextrina. Se puede agregar un agente humectante, tal como cetil sulfato de sodio o un alcoholfenoxi polietanol para humedecer el producto. Se rebajan o normalizan por lo general polvos dispersados hasta 25-60% en peso de contenido de color (color puro).

Se aplica los materiales colorantes mediante métodos conocidos para teñir poliésteres, ya sea en dispersión con un portador a 50-100°C o sin un portador a 100-150°C bajo presión. Se llevan a cabo la impresión e



impregnación en presencia de agentes espesadores apropiados seguidos por fijación a temperaturas elevadas con o sin vapor de agua. Los nuevos materiales colorantes producen tonos uniformes sobre una gama de temperatura de 180-220°C cuando se aplican mediante el procedimiento Thermosol. (M^a. Reg^a.).

Se pueden mezclar también o dar tono a los materiales colorantes de la presente invención con uno o más componentes anaranjados, de preferencia de la serie azóica para producir teñidos que se extienden desde negro verdoso hasta negro rojizo de una manera similar a la descrita en la solicitud americana n^o 525842, presentada el 8 de febrero de 1966. Se obtiene teñidos azabache aumentando la cantidad del componente azul en la formulación.

Se ilustra mejor la presente invención mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I.

Se prepara una solución diazóica cargando en un matraz de 500 ml. 200 g. de ácido sulfúrico al 94% y agregándole, a 20-25°C., 50 g. de l-amino-2,4-dinitro-6-bromobenceno. Se agita la mezcla hasta disolución y se la mantiene a 20-25°C. Se agregan entonces gota a gota 50 g. de ácido nitrosil sulfúrico por debajo de 25°C. La solución diazóica resultante se agita durante la noche a 20-25°C y se la retiene para la reacción de copulación.

En otro matraz de 500 ml. se cargaron 56,5 g. de 3-dietanolamino-4-etoxiacetanilida (0,2 moles) y 85 g. de dimetilformamida.



Se calentó la mezcla a 65-70°C. y luego se la enfrió hasta 5-10°C. Se le agregó una cantidad de 4 g. de piridina (aproximadamente 5%, referida a la cantidad de dimetilformamida). A una temperatura comprendida entre 5 y 10°C, se agregaron gota a gota 60 g. de cloroformiato de etilo. Después de la adición del cloroformiato de etilo, se dejó que la solución alcanzara la temperatura ambiente y se la agitó durante la noche. Luego se la calentó hasta 75°C, se la enfrió hasta la temperatura ambiente y se la vertió en 1200 g. de hielo y agua que contenían 30 g. de ácido clorhídrico de 20° Beaumé. A la lechada resultante se le agregaron 275 g. de la solución diazoica preparada tal como se indicó más arriba a una temperatura inferior a 5°C. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente a través de un período de 5 horas. Se separó luego por filtración el producto, se le lavó con agua fría, se volvió a suspender en una solución de carbonato sódico anhidro al 1%, y se agitó a la temperatura ambiente durante la noche. Se filtró la suspensión, se lavó en agua fría para obtener una torta húmeda que pesaba 346,7 g. (30% de sólidos). El producto fundía a 140-147°C. Un cromatograma en capa delgada del colorante demostró que era una mezcla compleja. Se preparó una dispersión que contenía 12,75% de colorante azul monoazóico y 37,25% de dispersante de ligninsulfonato de sodio juntamente con una pequeña cantidad de glicerina y suficiente agua para llevar el contenido de sólidos de la solución hasta el 50% en peso. Se molió entonces la pasta hasta que el material colorante quedó suficientemente dispersado.



Se preparó una solución acuosa al 1% en peso de fosfato monosódico y 20% en peso, referido al peso de tela teñida, de un portador fenólico comercialmente disponible. Se calentó la solución resultante hasta 48,9°C. y se le agregaron 10 g. de tela de poliéster Dacron. Se mantuvo la temperatura durante 10 minutos y se agregó al baño dos por ciento en peso de la pasta de material colorante preparada tal como se describió más arriba. Se calentó el baño de teñido resultante a 97,8°C, y se le mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos. Se retiró la tela teñida y posteriormente se la enjabonó trabajándola con una solución jabonosa al 1% a 82,2°C. durante 10 minutos. Luego se la enjuagó y secó. La tela teñida tenía un color azul marino con un tinte levemente rojizo. El teñido se caracterizó por su excelente sublimación y muy buena fiজেza a la luz. Se repitieron los teñidos a 4 y 8% con una acumulación proporcional de color sobre la tela.

20

EJEMPLO II

Tal como se describió en el Ejemplo I, se diazotó 1-amino-2,4-dinitro-6-bromobenceno. En otro matraz de 500 ml. se cargaron 100 cc. de dimetilformamida y 56,5 g. de 3-dietanolamino-4-etoxiacetanilida (0,2 mol). Se calentó la mezcla hasta 60-65°C. y luego se enfrió. A 5-10°C., a través de un período de una hora, se agregaron 44 g. de clorocarbonato de etilo (0,2 mol). Se mantuvo la mezcla a temperatura ambiente durante 6 horas. Se agregaron 15 g. más de clorocarbonato de etilo (33% de exceso) y se calentó la mezcla

30

2-11-67



5 hasta 75°C. y se la mantuvo durante media hora. Se
sumergió la mezcla de reacción en 1200 g. de hielo-agua
que contenían 30 g. de ácido clorhídrico de 20° Baumé. Se
copuló el producto, según se describió en el ejemplo 1,
agregando gota a gota 260 g. de solución diazoica a 0-5°C.
Se agitó durante la noche la mezcla de reacción, y se
separó por filtración el producto y se lavó con agua.
Con la torta prensada se volvió a formar una suspensión
10 con 50 g. de carbonato sódico anhidro, se filtró y se
lavó con agua a 50°C. Se obtuvieron así 387 g. de torta
húmeda con un contenido de sólidos de 26%. El producto
fundía a 157-160,5°C. Los teñidos, producidos con el
procedimiento del Ejemplo 1 mostraron que el producto
se caracteriza por excelente sublimación, y buena fijeza
15 a la luz. La acumulación sobre la fibra es proporcional
a la cantidad de colorante en el baño.

EJEMPLO III

20 Se repitió sustancialmente el procedimiento
del Ejemplo II con la excepción que se utilizó un ex-
ceso de 50% de clorocarbonato de etilo y que se calentó
la mezcla de reacción a 100°C. durante media hora. Des-
pués de la copulación, el producto resultante tenía un
punto de fusión de 145-146°C. El producto era un poco
25 más rojo que el de los Ejemplos I y II, aunque las pro-
piedades de teñido eran comparables en todo sentido.
El cromatograma en capa delgada era el mismo que el del
Ejemplo I.

EJEMPLO IV

30 Sustituyendo la dimetilformamida por die-
tilformamida en el procedimiento de los precedentes
ejemplos, se obtiene un material colorante de caracte-

2-11-67



rísticas similares de comportamiento. Se obtiene también un excelente material colorante utilizando, como componente diazoico, 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno.

5

EJEMPLO V

Se preparó un material colorante con excelente afinidad, buena fijeza a la luz y excelentes propiedades de sublimación, utilizando 3-di-isopropanolamino-4-metoxiacetanilida, como componente de copulación.

10

EJEMPLO VI

En un matraz de 500 cm³ equipado con agitador mecánico y termómetro, se cargaron 150 cm³ de N,N-dimetilformamida y 57 g. de 3-dietanolamino-4-etoxi-6-(2',4'-dinitro-6'-bromo)fenilazoacetanilida. La mezcla fue calentada con agitación hasta 70 a 75°C, y después fué enfriada hasta 10°C. A la mezcla se añadieron 4 cm³ de piridina, seguido por una adición, gota a gota, de 25 g. de clorocarbonato de etilo (teoría = 21,7 gramos). La mezcla fue calentada con agitación hasta 65—70°C, y fué mantenida a esta temperatura durante una hora, después de lo cual fué sumergida en 500 cm³ de agua helada, fue agitada, filtrada, y lavada con agua fría hasta quedar sustancialmente exenta de ácido. La torta de filtro prensa fue suspendida de nuevo en 200 cm³ de una solución al 1% de cenizas de sosa, fue filtrada y lavada con agua. Se obtuvieron 134,5 g. de torta húmeda de filtro prensa, que contenía 54 g. de colorante puro que fundía a 170-175°C. El colorante fue normalizado de una manera similar a la del Ejemplo I, y tiñó 10 g. de tela o tejido de poliéster Dacron, de una manera similar al

30

2-11-67



Ejemplo I. El tejido o tela teñido era del mismo matiz o tono y tenía propiedades similares al colorante del Ejemplo I. El teñido estaba caracterizado por una excelente sublimación, y una fijeza muy buena a la luz, y protegía al algodón y a la lana en el caso del teñido de un tejido mixto. El análisis cromatográfico de capa delgada mostró que el colorante era el mismo que el del Ejemplo I.

5

10

EJEMPLO VII

Se repitió el procedimiento del Ejemplo VI con la excepción de que se utilizaron 24 g. de cloruro de metano sulfonilo, en lugar del clorocarbonato de etilo. Se preparó un colorante azul similar al del Ejemplo VI con excelentes propiedades. La cromatografía de capa delgada mostró que el colorante era el mismo que el del ejemplo I.

15

20

EJEMPLO VIII

Se repitió el procedimiento del Ejemplo VI con la excepción de que se utilizaron 39 g. de cloruro de benceno sulfonilo en lugar del clorocarbonato de etilo. La cromatografía de capa delgada mostró que el colorante azul era el mismo que el del Ejemplo VI.

25

EJEMPLO IX

Se repitió el procedimiento del Ejemplo VI con la excepción de que se utilizaron 27 g. de cloruro de benzoilo en lugar del clorocarbonato de etilo. La cromatografía de capa delgada mostró que el colorante azul era el mismo que el del Ejemplo VI.

30

2-11-67



EJEMPLO X

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo VI con la excepción de que se utilizaron 25 g. de cloruro de butirilo, en lugar del clorocarbonato de etilo. Una cromatografía de capa delgada mostró que el colorante azul era el mismo que el del Ejemplo VI.

EJEMPLO XI

10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo VI con la excepción de que se utilizaron 27 g. de cloruro de tionilo en lugar del clorocarbonato de etilo. La cromatografía de capa delgada mostró que el colorante azul preparado era el mismo que el del Ejemplo VI.

EJEMPLO XII

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, con la excepción de que se utilizaron 200 cm³ de N,N-dimetilacetamida en lugar de la N,N-dimetil-formamida. Se preparó un colorante azul con propiedades similares en todos los aspectos a las del Ejemplo I. La cromatografía de capa delgada mostró que el colorante era el mismo que el del Ejemplo I.

EJEMPLO XIII

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, con la excepción de que se utilizaron 150 cm³ de N-t-butilformamida, en lugar de la N,N-dimetilformamida. La cromatografía de capa delgada mostró que el colorante



azul era el mismo que el del Ejemplo I.

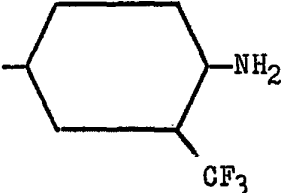
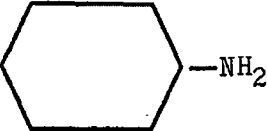
EJEMPLO XIV

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, con la excepción de que se utilizaron 150 cm³ de N,N-di-
t-butilformamida en lugar de la N,N-dimetilformamida. La
cromatografía de capa delgada mostró que el colorante
era el mismo que el del Ejemplo I.

10

EJEMPLO XV

Los siguientes colorantes se prepararon copu-
lando las diversas aminas enumeradas diazotadas, de ma-
nera convencional, en forma de un componente de copula-
ción preparado como en el Ejemplo I, excepto cuando se
15 indica otra cosa.

Amina	Componente de copulación	Color o ma- tiz sobre fi- bras de po- liéster
<p>20</p> 	Como en el Ejem- plo I	Rojo viole- ta
<p>25</p> 	idem	Escarlata azu- lado

343382



	Amina	Componente de copulación	Color o matiz sobre fibras de poliéster
5		Como en el Ejemplo I	Rojo
10		Idem	Rubí
15		Idem	Rojo azulado
20		Idem	Azul marino
25		Idem	Naranja

2-11-67

343382



	Amina	Componente de copulación	Color o matiz sobre fibras de poliéster
5		Como en el Ejemplo I	Violeta
10		Idem	Azul marino
15		Idem	Naranja
20		Idem	Azul
25		Idem	Violeta

343382

2-11-67



	Amina	Componente de copulación	Color o matiz sobre fibras de poliéster
5		Como en el Ejemplo I	Escarlata azu- lado
10		Idem	Violeta
15			Rojo
20		Idem	Naranja

343382



Esta solicitud que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América los días 26 de julio de 1966, bajo el número 567.862 y 13 de junio de 1967 bajo el número 645.626, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

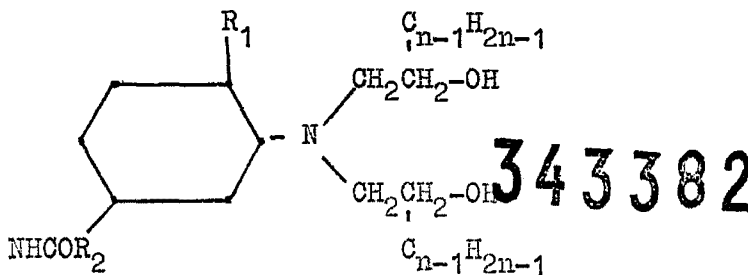
10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Un método de preparar un colorante monoazoico que consiste esencialmente en el producto de reacción de: (a) una arilamina diazotada capaz de copularse en un medio ácido, y (b) un componente de copulación de la fórmula

20



25

en que R_1 es H u OR_2 , y R_2 es un radical alcohilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, caracterizado por hacer reaccionar los grupos hidroxialcohilo de dicho componente de copulación, antes o después de copular, con al menos can-

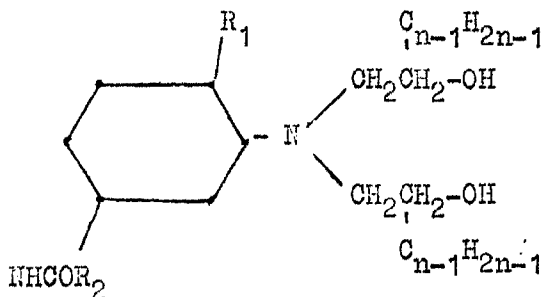
30



tidades estequiométricas de (1) un halogenuro de ácido fuerte y (2) una mono-o di-alcoholo inferior-formamida o -acetamida N-sustituída.

5 2.- Un método de preparar un colorante monoazoi-
co que consiste esencialmente en el producto de reacción
de: (a) una arilamina diazotada capaz de copularse en un
medio ácido y (b) un componente de copulación de la fórmula

10



15

en que R_1 es H u OR_2 , y R_2 es un radical alcoholo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, caracterizado por hacer reaccionar los grupos hidroxialcoholo de dicho componente de copulación con al menos cantidades estequiométricas de (1) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en clorocarbonatos de alcoholo, halogenuros de acilo, cloruros de alcoholisulfonilo y cloruros de arilsulfonilo y (2) una mono- o di-alcoholo inferior-formamida o acetamida N-sustituída.

20

25

3.- El método de la reivindicación 2, en que el compuesto es clorocarbonato de etilo y la formamida N-sustituída es N,N-dimetilformamida.

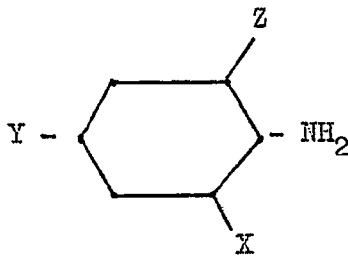
30

4.- Un método de preparar un colorante monoazoi-
co que consiste esencialmente en el producto de reacción



de: a) una arilamina diazotada de la fórmula:

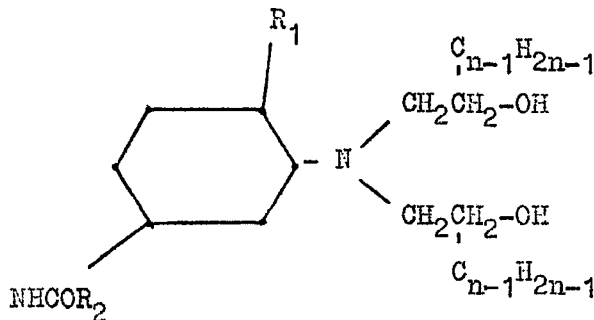
5



en que X es NO₂, halógeno, H, SO₂-alcohilo, SO₂NH₂, CN, COO-alcohilo, o CF₃; Y es NO₂ o OH; Z es X o Cl, Br, NO₂ o OH, y (b) un componente de copulación de la fórmula

10

15



en que R₁ es H u OR₂, y R₂ es un radical alcohiloque tiene 1 a 4 átomos de carbono y n tiene un valor de 1 ó 2, caracterizado por hacer reaccionar los grupos hidroxialcohilo con al menos cantidades estequiométricas de (1) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en cloro-carbonatos de alcohilo, halogenuros de acilo, cloruros de alcohilsulfonilo y cloruros de arilsulfonilo, y (2) una mono- o di-alcohilo inferior-formamida o acetamida N-sustituída.

20

25

5.- El método de la reivindicación 4, en que el compuesto es clorocarbonato de etilo y la formamida N-sustituída es N,N-dimetilformamida.

30

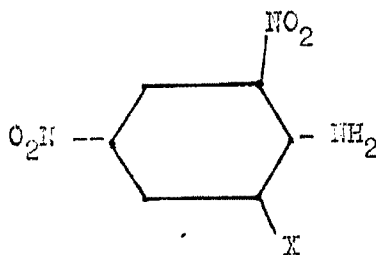
6.- Un método de preparar un colorante monoazoico que consiste esencialmente en el producto de reacción

343382



de (a) un 1-amino-2,4-dinitro-6-halobenceno diazotado de la fórmula

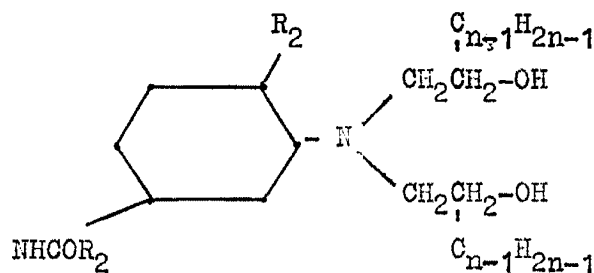
5



10

en que X es cloro o bromo, y (b) un componente de copulación de la fórmula

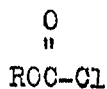
15



20

en la que R_1 es H u OR_2 y R_2 es un radical alcoholo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y n tiene un valor de 1 a 2, caracterizado por hacer reaccionar los grupos hidroxialcoholo de dicho componente de copulación con al menos cantidades estequiométricas de un clorocarbonato de alcoholo de la fórmula

25



30

en la que R es un radical alcoholo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y una di-alcoholo inferior-formamida a una temperatura de 30-100°C, hasta que la mezcla de reacción está sustancialmente exenta de componente de copula-

1601



ción que no ha reaccionado.

7.- El método de la reivindicación 5, en que la di-alcoholo inferior-formamida es dimetilformamida.

5 8.- El método de la reivindicación 6, en que dicho componente de copulación es hecho reaccionar con dicho clorocarbonato de alcoholo y dicha dimetilformamida a una temperatura de 60-100°C.

10 9.- El método de la reivindicación 7, en el que la reacción se conduce en presencia de un agente fijador de ácido de amina terciaria.

15 10.- El método de la reivindicación 6, en que el 1-amino-2,4-dinitro-6-halobenceno diazotado es 1-amino-2,4-dinitro-6-bromo benceno, el componente de copulación es 3-dietanolamino-4-etoxiacetanilida, y el clorocarbonato de alcoholo es clorocarbonato de etilo.

11.- Un método de preparar un colorante mono-azoico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1^o DIC. 1968
p.A.

[Handwritten signature]
Escriba de Elzabara

343382