



Caso 5980/E

343512

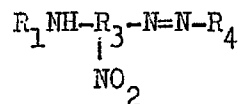
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha hallado, que se alcanzan nuevos y valiosos colorantes nitroazoicos insolubles en agua, de la fórmula



5. en la que

R_1 significa un radical bencénico,

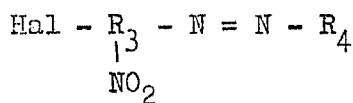
R_3 significa un grupo fenilénico, en donde el grupo amino se halla en posición para y el grupo nitro en posición meta al grupo azoico y



343512

R₄ significa un radical bencénico, que muestra un grupo hidroxil en posición orto al grupo azoico, cuando se condensa con un aminobenceno, un colorante azoico de la fórmula

5.



en la que

R₃ significa un grupo fenílico, en el que el átomo de halógeno se halla en posición para y el grupo nitro en posición orto al grupo azoico y

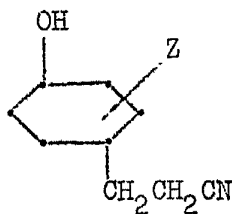
10.

R₄ tiene la significación indicada.

Los colorantes nitro-halogenoazoicos a utilizar como colorantes de partida pueden obtenerse mediante copulación de un 1-amino-3-nitro-4-halógenobenceno diazoado, en especial 1-amino-3-nitro-4-clorobenceno con un fenol que copula en posición orto al grupo hidroxil. De interés especial como componentes de copulación son los fenoles de la fórmula

15.

20.



en la que

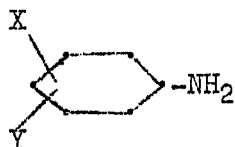


Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquil-hidroxi o alcoxi.

Como ejemplos se citan:

- el 4-beta-cianoetilfenol,
- 5. el 2-metil-4-beta-cianoetilfenol,
- el 3-metil-4-beta-cianoetilfenol,
- el 6-beta-cianoetil-1,3-dihidroxibenceno,
- el 4-clorofenol,
- el 4-metil-fenol,
- 10. el 4-ciclohexil-fenol,
- el 4-fenil-fenol,
- el 4-isobutil-fenol.

- Los colorantes nitro-halogenoazoicos obtenidos son para condensar con aminobenceno, en especial con los
15. de la fórmula



20. en la que
- X e Y significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquílicos, alcoxi-fenoxi o acilamino.

Como ejemplos se citan:



343512

- la anilina
- la 2-metilanilina,
- la 3-metilanilina,
- la 4-metilanilina,
- 5. la 2-etilanilina,
- la 2,5-dimetilanilina,
- la 2-benciloxianilina,
- la 4-benciloxianilina,
- la 2-metoxianilina,
- 10. la 2-etoxianilina,
- la 3-metoxianilina,
- la 4-metoxianilina,
- la 2-etoxianilina,
- la 4-etoxianilina,
- 15. la 2,4-dimetoxianilina,
- la 2,4-dietoxianilina,
- la 2,5-dimetoxianilina,
- el éter 2-aminodifenílico,
- el éter 4-aminodifenílico,
- 20. la 2-cloroanilina,
- la 3-cloroanilina,
- la 4-cloroanilina,
- la 4-acetilaminoanilina,
- la 4-propionilaminoanilina,
- 25. la 4-butirilaminoanilina,



343512

el 1-amino-2-metilmercapto-benceno,

el 1-amino-4-fenilmercapto-benceno,

La reacción de los colorantes nitro-halogeno azoicos con los aminobencenos se efectúa convenientemente

5. a temperaturas elevadas en presencia de un diluente, por ejemplo agua o en un disolvente orgánico, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, o-diclorobenceno o nitrobenceno o en un exceso de aminobenceno. La reacción se favorece en la mayoría de casos mediante la adición de un
10. agente ligador de ácido, como por ejemplo, acetato sódico, carbonato sódico o bicarbonato sódico.

- Los nuevos colorantes son apropiados en forma característica para teñir y estampar productos, en especial fibras y tejidos, por ejemplo de acetato de celulosa, triacetato de celulosa y poliamidas, pero en especial de poliéteres aromáticos. Sobre ellos se obtienen tinciones fuertes de solidez característica, en especial solidez a la luz, al sublimado y al roce.
- 15.

- Los nuevos colorantes se utilizan para teñir convenientemente en forma finamente dividida y tiñen bajo adición de dispersantes, como jabones, lejía de celulosa sulfútica o detergentes sintéticos, o una combinación de humectantes y dispersantes diferentes. En general es conveniente transformar los colorantes antes del teñido en un preparado de color, que contiene un dispersante y un colorante finamente dividido de tal forma que al diluir el preparado de
- 20.
- 25.



343512

color con agua se origine una dispersión fina.

Tales preparados de colorante pueden obtenerse, por ejemplo mediante precipitado del colorante en ácido sulfúrico y molido de la suspensión así obtenida con lejía sulfúrica,

5. eventualmente asimismo mediante molido del colorante, en dispositivos moledores de alto rendimiento en forma seca o húmeda, con o sin adición de dispersantes en el proceso de molido.

- Para alcanzar tinciones fuertes de fibras de tereftalato de polietileno se muestra como conveniente adicionar al baño de color un espumante, o en especial realizar el proceso de teñido bajo presión, a temperaturas por encima de 100°, por ejemplo a 120°. Como espumante son apropiados ácidos carboxílicos aromáticos, por ejemplo ácido benzoico
10. o ácido salicílico, fenoles, como por ejemplo o-oxidifenilo, o p-oxidifenilo, compuestos aromáticos halogenados, como por ejemplo, clorobenceno, o-diclorobenceno o triclorobenceno, fenilmotilcarbinol o difenilo. En las tinciones a presión se muestra como ventajoso regular el baño de color débilmente ácido, por ejemplo mediante adición de un ácido débil, por ejemplo ácido acético.
 - 15.
 - 20.

- Gracias a su buena reserva a la lana los colorantes según la invención son apropiados asimismo en forma característica para la tinción de tejidos mixtos de fibras de poliéster y lana.
- 25.



Las tinciones obtenidas se someten convenientemente a un post-tratamiento, por ejemplo por calentamiento con una solución acuosa de un detergente exento de iones.

- Los colorantes pueden utilizarse asimismo para
5. la estampación. Para este objeto se utiliza, por ejemplo un colorante para el estampado, que contiene junto con los agentes auxiliares usuales en la estampación, como humectantes y espesantes, el colorante finamente disperso eventualmente en presencia de urea y/o un agente ligador de ácido.

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

EJEMPLO 1

15. 17,25 partes de 3-nitro-4-cloroanilina se diazoan en forma usual, y se copulan en solución alcalina con 14,7 partes de 4-beta-cianoetilfenol. El colorante totalmente precipitado se separa y seca.

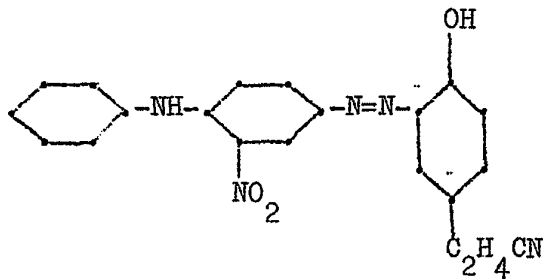
20. 33,05 partes de este colorante azoico se introducen en 50 partes de anilina y se agita durante 12 horas de 100 a 105°. A continuación la masa fundida se vierte en ácido clorhídrico diluido, se aísla el colorante nitro-azoico precipitado y se le seca. El nuevo colorante insoluble en agua, de la fórmula



= 8 =

343512

5.



10.

es un polvo de color pardo, que en dispersión fina tiñe seda de acetato y triacetato, fibras de poliamida y en especial los poliésteres en tonos amarillo rojizos con propiedades sobresalientes de solidez.

El 4-beta-cianoetilfenol se prepara a partir de fenol, acrilonitrilo y con cloruro aluminico según los métodos de Friedel-Crafts.

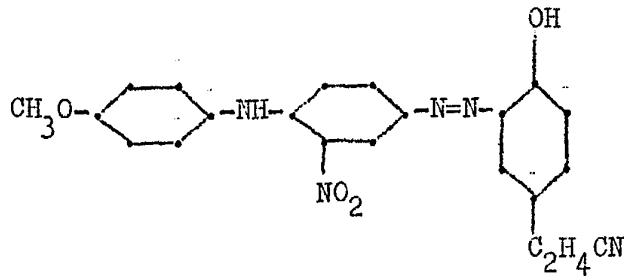
EJEMPLO 2

15.

33,05 partes de 2-hidroxi-5-beta-cianoetil-3'-nitro-4'-cloro-1,1'-azobenceno, se calientan durante 12 horas de 110 a 115° en 250 partes de clorobenceno con 12,3 partes de 4-metoxianilina y 8,2 partes de acetato sódico exento de agua. El colorante nitroazoico originado se separa y seca.

20.

343512



5. es un polvo de color pardo, que tinte en dispersión fina, seda al acetato y al triacetato, poliamida y en especial las fibras de poliéster en matices anaranjados pulcros de solidez sobre saliente.

10. Se alcanzan colorantes con propiedades igualmente buenas, al utilizar en lugar de 4-metoxianilina, 2-metoxianilina o 3-metoxianilina o 2,5-dimetoxianilina.

Receta de tñido

15. 1 parte del colorante obtenido según el ejemplo 1 se muele en húmedo con 2 partes de solución acuosa al 50% de lejía de celulosa sulfítica y se seca.

20. Este preparado de colorante se deslíc con 40 partes de una solución acuosa al 10% de un producto de condensación de alcohol octadecílico con 20 moles de óxido de etileno y se adicionan 4 partes de una solución al 40% de ácido acético. Mediante dilución con agua se elabora con ello un baño de color de 4.000 partes.



343512

En este baño se introducen a 50°, 100 partes de fibras de poliéster puras, se eleva la temperatura en media hora de 120 a 130° y se tiñe durante una hora a esta temperatura en recipiente cerrado. A continuación se enjuaga bien.

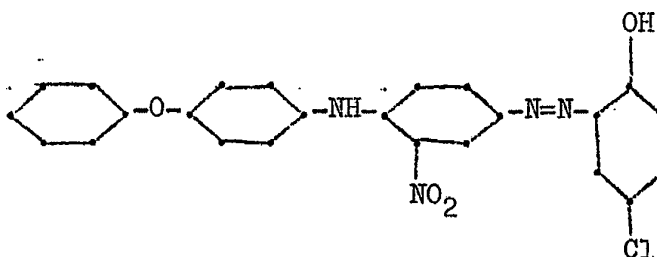
5. Se obtiene una tinción fuerte de solidez sobresaliente a la luz y a la sublimación.

EJEMPLO 3

10. 31,2 partes de 2-hidroxi-5-cloro-3'-nitro-4'-cloro-1,1'-azobenceno se calientan durante 20 horas de 130 a 135° en 200 partes de xileno con 18,5 partes de éter 4-amino-difenílico y 13,8 partes de carbonato potásico. El colorante nitroazoico originado se aísla y seca.

El nuevo colorante insoluble en agua, de la fórmula

15.





343512

es un polvo de color pardo, que tiñe, en dispersión fina, seda al acetato, seda al triacetato, fibras de poliamida y en especial las fibras de poliéster en matices amarillos con solidez sobresaliente.

5. Se alcanzan colorantes igualmente buenos, cuando se condensa los azobencenos de la columna I con las aminas de la columna II de la tabla siguiente. En la columna III se indican los matices de las tinciones de poliéster.



343512

	I	II	III
	1. 2-hidroxi-5-cloro-3'-nitro-4'-cloro-1,1'-azobenceno	aminobenceno	amarillo
5.	2. id.	2-aminotolueno	id.
	3. id.	4-aminotolueno	id.
	4. id.	3-aminoanisol	id.
10.	5. id.	2-aminoanisol	anaranjado
	6. id.	4-aminoanisol	id.
	7. id.	2-aminofenetol	id.
15.	8. id.	4-aminofenetol	id.
	9. id.	2,4-dimetoxianilina	pardo anaranjado
	10. id.	2,4-dietoxianilina	pardo anaranjado
20.	11. id.	4-acetilaminoanilina	anaranjado
	12. 2-hidroxi-5-ciclohexil-3'-nitro-4'-cloro-1,1'-azobenceno	aminobenceno	amarillo
	13. id.	2-aminotolueno	id.
25.			



343512

	I	II	III
	14. 2-hidroxi-5-ciclohexil-3'-nitro-4'-cloro-1,1'-azobenceno	4-aminotolueno	amarillo
	15. id.	3-aminoanisol	id.
5.	16. id.	2-aminoanisol	anaranjado
	17. id.	4-aminoanisol	id.
	18. id.	2-aminofenetol	id.
	19. id.	4-aminofenetol	id.
10.	20. id.	2,4-dimetoxianilina	anaranjado parduzco
	21. id.	2,4-dietoxianilina	id.
	22. id.	4-acetilaminoanilina	anaranjado
15.	23. id.	éster 4-aminodifenílico	amarillo rojizo
	24. 2-hidroxi-5-fenil-3'-nitro-4'-cloro-1,1'-azobenceno	aminobenceno	amarillo
	25. id.	2-aminotolueno	id.
20.			



343512

	I	II	III
	26. 2-hidroxi-5-fenil-3'-nitro-4'-cloro-1,1'-azobenceno	4-aminotolueno	amarillo
5.	27. id.	3-aminoanisol	id.
	28. id.	2-aminoanisol	anaranjado
	29. id.	4-aminoanisol	id.
	30. id.	2-aminofenetol	id.
10.	31. id.	4-aminofenetol	id.
	32. id.	2,4-dimetoxianilina	anaranjado parduzco
	33. id.	2,4-dietoxianilina	id.
15.	34. id.	4-acetilaminoanilina	anaranjado
	35. id.	éster 4-aminodifenílico	amarillo rojizo
20.	36. 2-hidroxi-5-metoxi-3'-nitro-4'-cloro-1,1'-azobenceno	anilina	amarillo
	37. id.	2-metilanilina	id.



343512

	I	II	III
	38. 2-hidroxi-5-metoxi-3'-nitro-4'-cloro-1,1'-azobenceno	4-acetilamnilina	amarillo
5.	39. id.	3-metoxianilina	id.
	40. id.	2-metoxianilina	anaranjado
	41. id.	4-metoxianilina	id.
	42. id.	2-etoxianilina	id.
10.	43. id.	4-etoxianilina	id.
	44. id.	2,4-dimetoxianilina	anaranjado parduzco
	45. id.	2,4-dietoxianilina	"
15.	46. id.	4-acetilaminoanilina	anaranjado
	47. id.	éter 4-aminodifenilico	amarillo
	48. 2-hidroxi-5-metil-3'-nitro-4'-cloro-1,1'-azobenceno	anilina	id.
20.			



343512

	I	II	III
	49.	2-hidroxi-5-metil-3'-nitro-4'-cloro-1,1'-azobenceno	2-metilanilina amarillo
5.	50.	id.	4-metilanilina id.
	51.	id.	3-metoxianilina id.
	52.	id.	2-metoxianilina anaranjado
	53.	id.	4-metoxianilina id.
10.	54.	id.	2-etoxianilina id.
	55.	id.	4-etoxianilina id.
	56.	id.	2,4-dimetoxianilina anaranjado parduzco
	57.	id.	2,4-dietoxianilina id.
15.	58.	id.	4-acetilaminoanilina anaranjado
	59.	id.	éter 4-aminodifenílico amarillo rojizo



343512

	I	II	III
5.	60. 2-hidroxi-3-metil- -5-beta-cianoetil- -3'-nitro-4'-cloro- -1,1'-azobenceno	anilina	amarillo
	61. id.	2-metilanilina	id.
	62. id.	4-metilanilina	id.
	63. id.	3-metoxianilina	id.
10.	64. id.	2-metoxianilina	anaranjado
	65. id.	4-metoxianilina	id.
	66. id.	2-otoxianilina	id.
	67. id.	4-otoxianilina	id.
15.	68. id.	2,4-dimetoxianilina	anaranjado parduzco
	69. id.	2,4-dietoxianilina	id.
	70. id.	4-acetilaminoanili- na	anaranjado
20.	71. id.	éter 4-aminodife- nilico	amarillo rojizo



343512

	I	II	III
5.	72. 2-hidroxi-4-metil-5-beta-cianoetil-3'-nitro-4'-cloro-1,1'-azo benzeno	anilina	amarillo
	73. id.	2-metilanilina	id.
	74. id.	4-metilanilina	id.
	75. id.	3-metoxianilina	id.
10.	76. id.	2-metoxianilina	anaranjado
	77. id.	4-metoxianilina	id.
	78. id.	2-etoxianilina	id.
	79. id.	4-etoxianilina	id.
15.	80. id.	2,4-dimetoxianilina	anaranjado pardo
	81. id.	2,4-dietoxianilina	id.
	82. id.	4-acetilaminoanilina	anaranjado
20.	83. id.	éter 4-aminodifenílico	amarillo rojizo

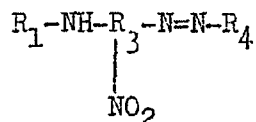


343512

REIVINDICACIONES

5. 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. 10998/66 del 29.7.66 y 9052/67 del 26.6.67, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes nitroazoicos insolubles en agua, de la fórmula

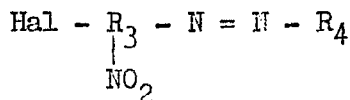


10. en la que

R_1 significa un radical bencénico

R_3 significa un grupo fenilénico, en donde el grupo amino se halla en posición para y el grupo nitro en posición meta al grupo azoico y

15. R_4 significa un radical bencénico, que muestra en posición orto al grupo azoico un grupo hidroxilo, caracterizado porque un colorante nitro-halogenoazoico de la fórmula



20.



= 20 =

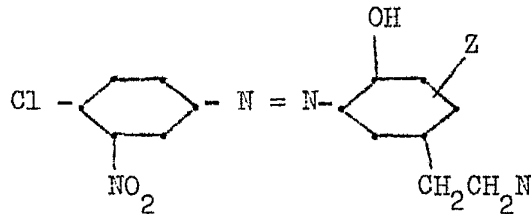
343512

en la que

5. R_3 significa un grupo fenilénico, en el que el átomo de halógeno se halla en posición para y el grupo nitro en posición orto al grupo azoico y

R_4 tiene la significación arriba indicada, se condensa con un aminobenceno.

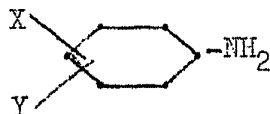
10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de un colorante nitrohalogenoazoico de la fórmula



15. en la que

Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquílico, alcoxi o hidroxilo.

20. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque utiliza un aminobenceno de la fórmula



en la que, X e Y significan átomos de hidrógeno, grupos alquílicos, alcoxi-fenoxi o acilamino.



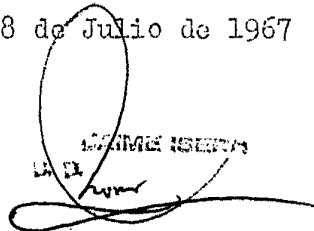
343512

4. Procedimiento para la preparación de colorantes nitroazoicos insolubles en agua.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de Julio de 1967

p.a.


LA EXCELENTE
D. JOSÉ RODRÍGUEZ

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ