



Case 5982/E

343846

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).

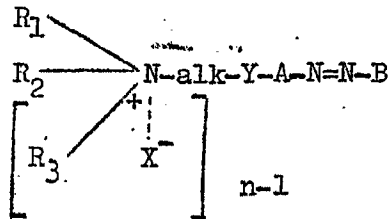
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha hallado, que se alcanzan colorantes azoicos básicos valiosos, que están exentos de grupos ácidos, acuosolubles, en especial grupos de ácido sulfónico y carboxílicos, y que corresponden a la fórmula

5.

(1)



POOR  
QUALITY



= 2 =

343846

en la que

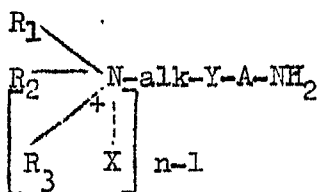
- A significa un radical bencónico que muestra por lo menos un sustituyente negativo que se halla, de preferencia, en posición para el puente azoico,
5. Y significa un átomo de oxígeno o de azufre enlazado de preferencia en posición orto al grupo azoico en A,
- B significa el radical de un componente de copulación,
10. alk significa un grupo alquilónico de peso molecular inferior, eventualmente ramificado, de preferencia un grupo hidroxipropilónico o en especial un grupo etilónico, eventualmente acilado,
- R<sub>1</sub> significa un grupo amino o bien cicloamino, en especial el grupo NH<sub>2</sub>-, o un grupo alquílico, aralquílico o cicloalquílico,
15. R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> significan grupos alquílicos, aralquílicos o cicloalquílicos, en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> y/o R<sub>3</sub> pueden formar junto con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico,
- X significa un anión y
20. n significa 1 ó 2,
- a) al copular un compuesto diazoico de una amina de la fórmula



= 3 =

343846

(2)



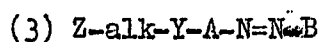
5.

en la que

$R_1, R_2, R_3, X, Y, n$  y alk tienen la significación arriba indicada

con un componente de copulación, o

10. b) al hacer reaccionar un colorante azoico de la fórmula

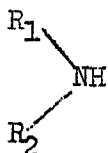


en la que

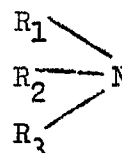
15. Z significa un átomo desdoblado o un grupo desdoblable, en especial un átomo de halógeno o una agrupación de éster y

alk, Y, A y B tienen la significación arriba indicada, con una amina o hidrazina secundaria o terciaria de las fórmulas

20. (4a)



o (4b)





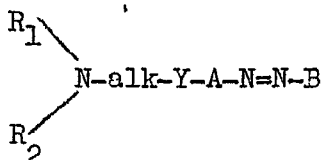
343846

en las que

- $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen la significación arriba indicada,  
o en caso de que  $n$  signifique 2,  
c) tratar un colorante azoico de la fórmula

5.

(5)



en la que

10.

$R_1$ ,  $R_2$ , alk, Y, A y B tienen la significación arriba-  
indicada,

con agentes alquilantes de la fórmula  $R_3X$ , en la que  $R_3$  y X  
tienen la significación arriba indicada.

La preparación, según la invención, de los nuevos

15.

colorantes azoicos se realiza según la variante de realización

(a) de preferencia mediante copulación de una amina diazoada  
de la fórmula (2) con un componente azoico cualquiera. Los com-  
puestos de la fórmula (2) pueden obtenerse, por ejemplo, median-  
te condensación de un éter sulfatoalquílico o éter cloroalquí-

20.

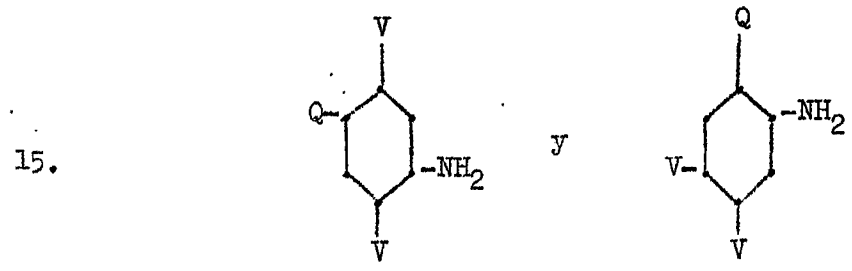
lico de un acilaminofenol, que muestra un sustituyente negativo  
en el núcleo fenílico (por ejemplo del 4-nitro-2,beta-cloroeto-  
xi-1-acetilamino-benceno), con una amina secundaria o terciaria  
o con un hidrazina, que contiene un átomo de nitrógeno se-  
cundario o terciario, y desdoblamiento del grupo acílico. Estos



# 343846

son nuevos, y el procedimiento para su preparación es especialmente el objeto de la presente invención. Bajo un sustituyente electronegativo o bien un sustituyente de ordenación segunda son de comprender aquellos sustituyentes, que en la sustitución electrólita dirigen en posición meta un nuevo sustituyente que entra en el núcleo bencénico. El enlace de tal sustituyente en el núcleo aromático tiene un momento dipolo, que es mayor que una unidad Debye, en donde el extremo positivo del dipolo se halla en el anillo aromático.

10. Como ejemplo de tales aminas se citan sobre todo las de las fórmulas



en las que

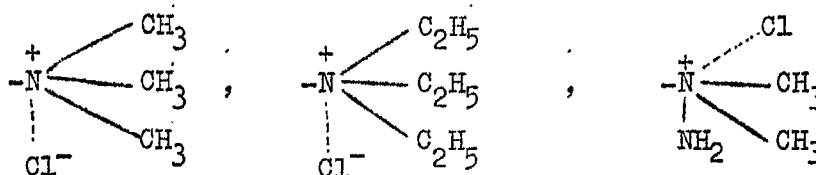
20. Q significa un sustituyente negativo como se ha definido anteriormente, por ejemplo un grupo aril-SO<sub>2</sub>- o alcansulfonílico, un grupo  $-SO_2-\underset{\text{R}_6}{\text{N}}-\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}$

25. (en el que n significa un número entero de valor 7 a lo sumo y R<sub>6</sub> significa un grupo alquílico o arílico o un átomo de hidrógeno), un grupo nitrílico o de

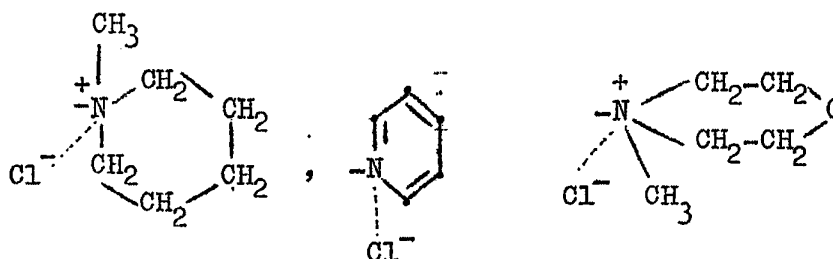




343846



5.



10. así como los correspondientes éteres beta-hidroxipropílico o beta-aciloxipropílico, que llevan el grupo hidrazino o amino en posición gamma a la cadena propilónica.

Los compuestos de la fórmula (2) pueden copularse tras la diazoación según la forma de realización a) con com-

15. ponentes de copulación, que están exentos de grupos ácidos acuosolubles, por ejemplo con los de la serie bencénica o naptalínica o de la serie heterocíclica. De los de la serie bencénica son además de citar los fenoles, como el p-cresol, en especial los aminobencenos, por ejemplo la anilida, la 3-metil-anilina, la 2-metoxi-5-metil-anilina, el 3-acetil-amino-1-aminobenceno, la N-metil-anilina, la N,beta-hidroxietil-anilina,

20.

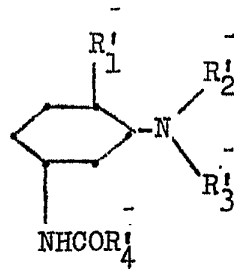


343846

- la N,beta-metoxietilanilina, la N,beta-cianoetilanilina,  
la N,beta-cloroetilanilina, la dimetilanilina, la dietilani-  
lina, la N-metil-N-bencilanilina, la N,n-butil-N,beta-cloro-  
etilanilina, la N-metil-N,beta-cianoetilanilina, la N-metil-
5. -N,beta-hidroxietilanilina, la N-etil-N,beta-cloroetilanili-  
na, la N-metil-N,beta-acetoxietilanilina, la N-etil-N,beta-  
-metoxietilanilina, la N,beta-cianoetil-N,beta-cloroetilani-  
lina, la N-cianoetil-N-acetoxietilanilina, la N,N-di-(beta-  
-hidroxietil)-anilina, la N,N-di-(beta-acetoxietil)-
10. anilina, la N-etil-N,beta-hidroxi-gamma-cloro-propilanilina,  
la N,N-di-(beta-cianoetil)-anilina, la N,N-di-(beta-ciano-  
etil)-3-metilanilina, la N,beta'-cianoetil-N,beta"-hidro-  
xietil-3-cloroanilina, la N,N-di-(beta-cianoetil)-3-metoxi-  
anilina, la N,beta'-cianoetil-N,beta"-hidroxietil-3-urei-
15. doanilina, la N,N-dimetil-3-acetilamino-anilina, la N-etil-  
N,beta-cianoetil-3-acetilaminoanilina, la N,N-di-beta-  
cianoetil-2-metoxi-5-acetilaminoanilina, la N,N-di-(beta-  
cianoetoxietil)-anilina, la N-metil-N-fenacilanilina,  
la N,beta-cianoetil-2-cloroanilina, la N,N-dietil-3-tri-
20. fluor metilanilina, la N-etil-N-fenilanilina, la difenilami-  
na, la N-metildifenilamina, la N-metil-4-etoxidifenilamina,  
o la N-fenilmorfolina, además, por ejemplo, las aminas de  
la fórmula



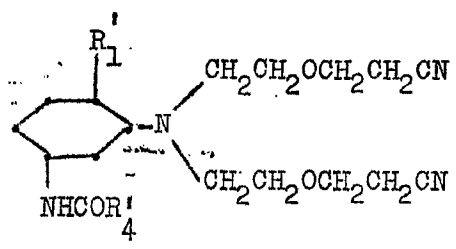
343846



5. en la que
- R<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o alcoxi,
  - R<sub>2</sub> significa un grupo cianoalcoxialquílico,
  - R<sub>3</sub> significa un átomo de hidrógeno, un grupo cianoalcoxialquílico o un grupo aciloxialquílico y
- 10.
- R<sub>4</sub> significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, cicloalquílico o alcoxi, eventualmente sustituido o un radical bencénico,

y en especial las de la fórmula

15.



20. en la que



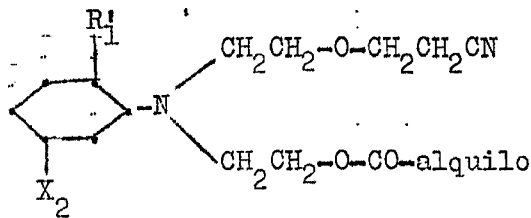
= 10 =

# 343846

R<sub>1</sub><sup>i</sup> y R<sub>4</sub><sup>i</sup> tienen la significación indicada.

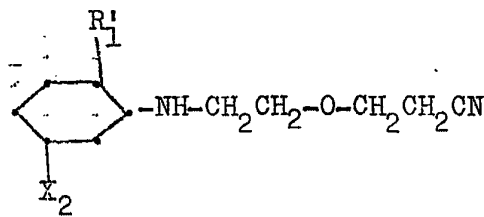
Asimismo se obtienen resultados especialmente valiosos con compuestos azoicos de la fórmula

5.



y

10.



15.

en las que

R<sub>1</sub><sup>i</sup> tiene la significación indicada y

X<sub>2</sub> significa un grupo acilamino, y en donde

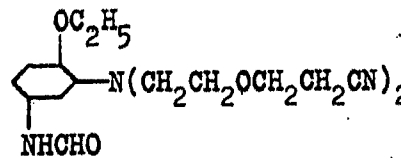
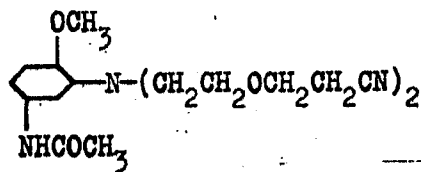
alquilo significa, por ejemplo, un grupo metílico, etílico o propílico.

20.

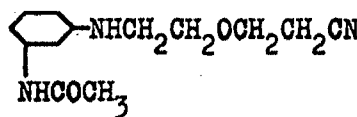
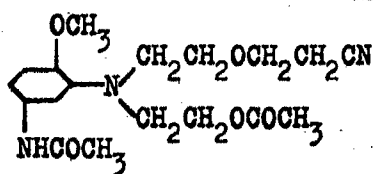
Como ejemplos se relacionan los componentes azoicos siguientes:



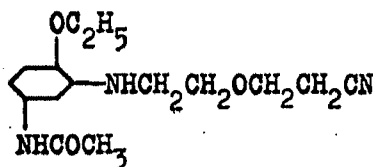
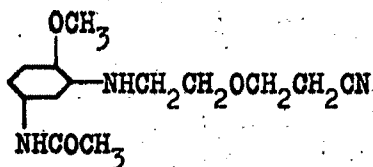
343846



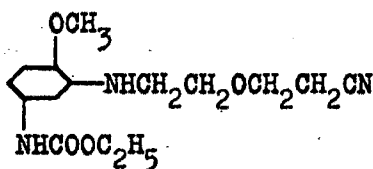
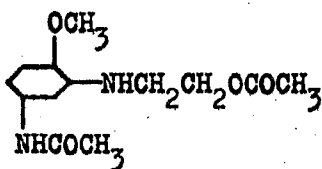
5.



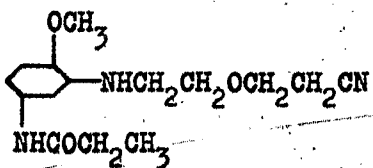
10.



15.



20.





= 12 =

343846

- En la serie de los componentes azoicos de la serie naftalínica se citan además de los naftoles, por ejemplo, la 1-naftilamina o la 2-naftilamina, así como la 2-fenilamino-naftalina, la 1-dimetilaminonaftalina o la 2-etilaminonaftalina, además la amida del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, la anilida del ácido 2-amino-naftalin-3-carboxílico, la N-metilani-  
5. lida del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, la bencilamida del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, el éster metílico del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, el éster butílico del  
10. ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, el éster beta-oxietílico del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, el éster fenílico del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico. En la serie de los componentes azoicos heterocíclicos se citan por ejemplo los  
15. indoles, como <sup>el</sup> 2-metilindol, 2,5-dimetilindol, el 2,4-dimetil-7-metoxiindol, el 2-fenil-5-etoxiindol, el 2-metil-5-etoxiindol, el 2-metil-5-cloroindol, el 2-metil-6-cloroindol, el 1,2-dimetilindol, el 1-metil-2-fenilindol, el 2-metil-5-nitroindol, el 2-metil-5-cianoindol, el 2-metil-7-cloroindol, el 2-metil-5-fluoroindol, el 2-metil-5-bromoindol, el 2-metil-5,7-dicloro-  
20. indol o el 2-fenilindol, el 1-cianoetil-2,6-dimetilindol, además los pirazoles, como por ejemplo el 1-fenil-5-aminopirazol o la 3-metil-pirazolona-5 o la 1-fenil-3-metil-pirazolona-5, la 1,3-dimetil-pirazolona-5, la 1-butil-3-metil-pirazolona-5, la 1-oxietil-3-metil-pirazolona-5, la 1-cianoetil-3-metil-pira-  
25. zolona-5, la 1-(o-clorofenil)-3-metil-pirazolona-5, la 3-



343846

carbometoxi-pirazolona-5, las quinoleinas, como la 1-metil-4-hidroxiquinolina-2 o la N-etil-3-oxi-7-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinoleina o las pirimidinas, como el ácido barbitúrico, así como la 1,3-indandiona, la 1,8-naftindandiona o el dimodón.

5.

En lugar de un componente diazoico único, puede utilizarse asimismo una mezcla de dos o más de los componentes diazoicos según la invención y en lugar de un componente azoico único una mezcla de dos o más de los componentes azoicos según la invención.

10.

La diazoación de los componentes diazoicos citados puede efectuarse según métodos de por sí conocidos, por ejemplo, con ayuda de ácido mineral, en especial ácido clorhídrico, y nitrito sódico o por ejemplo, con una solución de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.

15.

La copulación puede realizarse en especial en una forma de por sí conocida, por ejemplo en agente desde neutro a ácido eventualmente en presencia de acetato sódico o similares, sustancias tampón o catalizadores que influyen la velocidad de copulación, como por ejemplo piridina o bien sus sales.

20.

Los nuevos colorantes pueden prepararse según la variante de realización (b) mediante amidación o hidrazida-

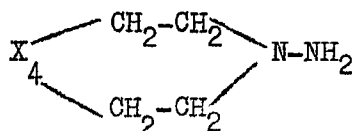


= 14 =

343846

- ción de forma que colorantes de la fórmula (3), en la que Z contiene un grupo apto para reacción o un átomo apto para reacción, es decir, por ejemplo, un grupo beta-sulfato- o beta-cloroetilamino o un átomo de halógeno, se hace reaccionar con
5. una amina o hidrazina secundaria o terciaria. Los colorantes de partida utilizados según esta forma de realización pueden obtenerse mediante copulación de los componentes correspondientes según otras indicaciones arriba efectuadas. La reacción con aminas o hidrazinas secundarias o terciarias puede
  10. realizarse convenientemente mediante calentamiento en un exceso de la amina en presencia o ausencia de un disolvente. Como amina o hidrazinas secundarias o terciarias pueden entrar en consideración, por ejemplo: la dimetilamina, la dietilamina, la dietanolamina, la trimetilamina, la trietilamina, la trietanolamina, la piridina, la picolina, la lutidina, la colidina,
  15. la piperidina, la dimetilciclohexilamina, la anisilpiridina, la butilpiridina, la etilpiridina, la etil-metilpiridina, la fenilpiridina, la difenilpiridina, la trifenilpiridina, la acetamidopiridina, la acetilpiridina, la bromopiridina, la bromo-metilpiridina, la bromo-metoxipiridina, la cloropiridina,
  20. la cloro-metilpiridina, la clorodimetilpiridina, la cianopiridina, la diacetaminopiridina, la dibromopiridina, la dietoxipiridina, la etoxipiridina, la etoximetilpiridina, la acetamido-nitropiridina, la acetoxi-metilpiridina, la aminopiridina, la amino-metilpiridina, la amino-dimetilpiridina, la
  25. amiloxipiridina, la benciloxipiridina, la benciloxi-metil-

- piridina, la dietil-aminopiridina, la dimetil-metoxipiridina, la dimetil-nitropiridina, la metil-nitropiridina o la hidroxipiridina, la amida de ácido nicotínico, el éster etílico del ácido nicotínico, la amida de ácido picolínico, la quinolina, la isoquinoleína y los derivados substituídos de la quinoleína y de la isoquinoleína con átomos de halógeno o bien con grupos alquílicos, alcoxi, arílicos, aralquílicos, ariloxi, acilamido, aciloxi, nitro, amino, ciano o hidroxílicos, la piperacina, la morfolina, la tiomorfolina, la piridina o pirrolidina, la N-metilhidrazina, la N,N'-dimetilhidrazina, la N,N-dimetilhidrazina, la N,N,N'-trietilhidrazina, la N-amino-piperidina y los compuestos de la fórmula



en la que

15.  $X_4$  significa  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{O}-$  o  $-\text{S}-$ .

La reacción con aminas o hidrazinas secundarias conduce a los compuestos amino o bien hidrazino terciarios correspondientes, la reacción con una amina o hidrazina terciaria conduce a los compuestos amino o hidrazino cuaternarios correspondientes.



= 16 =

343846

- Aquellos de los nuevos colorantes, que contienen un grupo amino o hidrazino cuaternizado ( $n=2$ ), pueden obtenerse según una tercera variante de preparación (c) asimismo en la forma de que los colorantes correspondientes, que
5. contienen un grupo amino o hidrazino terciario, se cuaternizan mediante tratamiento con agentes alquilantes. Como tales agentes de alquilación o bien de cuaternización pueden utilizarse, por ejemplo: los ésteres de ácidos minerales fuertes
  10. o de ácidos orgánicos, por ejemplo, sulfato dimetílico, sulfato dietílico, haluros alquílicos, por ejemplo cloruro, bromuro o yoduro metílico, haluros aralquílicos, por ejemplo cloruro bencílico, ésteres de ácidos alcan-sulfónicos de peso molecular inferior, como por ejemplo éster metílico del ácido metansulfónico, etansulfónico o butansulfónico, y ésteres de ácidos bencensulfónicos, que pueden mostrar adicional-
  15. mente sustituyentes, por ejemplo éster metílico, etílico, propílico o butílico del ácido bencensulfónico, del ácido 2-metilbencensulfónico o 4-metilbencensulfónico, del ácido 4-clorobencensulfónico, o del ácido 3-nitro-bencensulfónico
  20. o 4-nitro-bencensulfónico.

La alquilación se efectúa convenientemente mediante calentamiento en un disolvente orgánico indiferente, como por ejemplo hidrocarburos, como benceno, tolueno o xileno, hidrocarburos halogenados, como el tetracloruro de carbono, tetracloroetano, clorobenceno, o-diclorobenceno, o hidrocarburos ni-



343846

- trados, como nitrometano, nitrobencono o nitronaftalina. Asimismo pueden hallar utilización como disolventes en la alquilación los anhídridos de ácido, amidas de ácido o los nitrilos como el anhídrido de ácido acético, la dimetilformamida o el acetónitrilo o también el sulfóxido dimetílico. En lugar de un disolvente puede utilizarse asimismo un gran exceso en agente de alquilación. En este caso es de considerar ante todo, que la mezcla no debe calentarse excesivamente, ya que la reacción es fuertemente exotérmica. A menudo es necesario en la mayoría de casos, especialmente en presencia de disolvente orgánico, calentar exteriormente la mezcla reaccional, para alcanzar la reacción total. En casos especiales puede realizarse la alquilación asimismo en medio acuoso o bajo utilización de un alcohol, eventualmente en presencia de pequeñas dosis de yoduro potásico.
- 5
- 10.
- 15.

- En caso de que sea necesario, se efectúa la purificación de las sales de colorante convenientemente mediante disolución en agua, con lo cual puede filtrarse como residuo insoluble, todo lo más el colorante de partida no reaccionado.
- 20.
- De la solución acuosa puede separarse de nuevo el colorante mediante adición de sales acuosolubles, por ejemplo de cloruro sódico.

Los colorantes cuaternizados obtenidos según el procedimiento, contienen como anión, de preferencia el radical de un ácido fuerte, por ejemplo el ácido sulfúrico, o sus



343846

semiésteres, o un ácido arilsulfónico o un ión de halógeno. Los aniones citados introducidos en la molécula de colorante según el procedimiento, se pueden asimismo substituir mediante

5. aniones de otros ácidos inorgánicos, por ejemplo del ácido fosfórico, del ácido sulfúrico o de ácidos orgánicos, como por ejemplo, del ácido fórmico, o del ácido acético, del ácido cloroacético, del ácido oxálico, del ácido láctico o del ácido tartárico; en casos deseados también se pueden utilizar asimismo en forma de sales dobles, por ejemplo con
10. haluros de los elementos del segundo grupo del sistema periódico, en especial cloruro de zinc o de cadmio.

Los colorantes o bien sales de colorante obtenidos según la invención con un grupo amino cuaternario, son apropiados, para teñir y estampar fibras totalmente sintéti-

15. cas diferentes, como por ejemplo fibras de cloruro polivinílico, de poliamidas o de poliuretano, además fibras de poliéster de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo fibras de tereftalato de polietileno, pero en especial de material fibroso de poliacrilonitrilo o fibras de
20. cianuro polivinilidénico (Darvan). Entre las fibras de poliacrilonitrilo se comprenden sobre todo los polímeros, que contienen más del 80%, por ejemplo del 80 al 95% de acrilonitrilo; contienen además del 5 al 20% de acetato vinílico, vinilpiridina, cloruro vinílico, cloruro vinilidónico, ácido
25. acrílico, éster del ácido acrílico, ácido metacrílico, éster del ácido metacrílico, etc. Estos productos se venden, por



343846

- ejemplo, bajo las siguientes marcas: "Acrilan 1656" (The Chemstrand Corporation, Decatur, Alabama, USA), "Acrilan 41" (The Chemstrand Corporation), "Creslan" (American Cyanamid Company), "Orlon 44" (Du Pont), "Crylor HH" (Soc. Rhodiaceta SA, Francia), "Leacril N" (Applicazioni Chimice Società per Azioni, Italia), "Dynol" (Unión Carbido Chem. Corp.), "Exlan" (Japan Exlan Industry, Co., Japón), "Vonnell" (Mitsubishi, Japón), "Vorel" (Tennessee Eastman, USA), "Zefran" (Dow Chemical, USA), "Wolcrylon" (Filmfabrik Agfa, Wolfen), "Ssaniv" (Rusia) y también "Orlon 42", "Dealon", "Courtelle" etc.

10.

- En estas fibras, que pueden teñirse asimismo en mezcla entre sí, se obtienen con los nuevos colorantes, tintaciones intensas e iguales con buena solidez a la luz y buena solidez general, en especial buena solidez al lavado, al sudor, al sublimado, al arrugado, al decatizado, al planchado, al roce, al carbonizado, al agua, al agua de mar, a la limpieza en seco, al sobretendido y a los disolventes. Los nuevos colorantes según la invención tienen asimismo una buena estabilidad en una amplia zona de pH, una buena afinidad, por ejemplo en soluciones acuosas de valores de pH diferentes y una buena solidez al des-  
crutado. Además los nuevos colorantes muestran en general una buena reserva a la lana y otras fibras de poliamida naturales o sintéticas.

15.

20.



= 20 =

343846

- Los colorantes cuaternizados, acuosolubles son en general poco sensibles electrofíticamente y muestran por ejemplo una buena solubilidad en agua o disolventes polares. La tinción con los colorantes cuaternizados, acuosolubles se
5. realiza en general en medio acuoso, neutro o ácido, a temperatura hirviente bajo presión atmosférica o en recipiente cerrado bajo temperatura elevada y presión elevada. Los igualadores usuales en el mercado no estorban, pero sin embargo no son necesarios.
10. Los colorantes indicados son apropiados sobre todo asimismo para la tinción en tricromía, además son utilizables con ventaja por su estabilidad en la hidrólisis para la tinción a temperatura alta y para el teñido en presencia de lana. Asimismo puede utilizarse para el estampado sobre el material fibroso. Para este objeto se utiliza por ejemplo una pasta de
15. estampar, que contiene el colorante junto con las materias auxiliares usuales en la estampación. Además también son apropiados para la tinción en masa de productos de polimerización de acrilonitrilo, como también de otras masas plásticas, eventualmente disueltas, en maticos sólidos a la luz y al lavado,
20. además para la tinción de pinturas al óleo o barnices, o finalmente asimismo para la tinción de algodón, en especial de algodón macerado de celulosa, celulosa regenerada o de papel.



# 343846

- Los nuevos colorantes no acuosolubles, preparados según la invención, que muestran un grupo amino terciario, se utilizan convenientemente en forma finamente dividida o bajo adición de dispersantes, como jabones, lejías de celulosa sulfíticas o detergentes sintéticos, o en una combinación de humectantes y dispersantes diferentes. En general es conveniente transformar estos colorantes antes del teñido en un preparado de color, que contiene un dispersante y el colorante finamente dividido en tal forma que al diluir el preparado de colorante con agua se origina una dispersión fina. Tales preparados de colorante pueden obtenerse en forma de por sí conocida, por ejemplo mediante disolución y precipitación del colorante en ácido sulfúrico y molido de la suspensión así obtenida con lejía sulfítica, eventualmente asimismo mediante molido del colorante en dispositivos moledores de alta actividad en forma seca o húmeda con o sin adición de dispersantes en el proceso de molido. Son apropiados especialmente para teñir y estampar fibras totalmente sintéticas, diferentes, como por ejemplo, fibras de poliacrilonitrilo, de cloruro polivinílico, de poliamida o de poliuretano, pero en especial fibras de poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo de fibras de tereftalato de polietileno.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Para alcanzar tinciones fuertes, por ejemplo sobre fibras de tereftalato de polietileno, se muestra como conveniente adicionar al baño de teñido un agente espumante, o realizar el
- 25.



= 22 =

343846

- proceso de teñido bajo presión a temperaturas por encima de 100°, por ejemplo a 120°. Como agente hinchante son apropiados los ácidos carboxílicos aromáticos, por ejemplo el ácido benzoico o el ácido salicílico, los fenoles, como por ejemplo, el o-oxidifenilo o el p-oxidifenilo, compuestos halogenados aromáticos, como por ejemplo el clorobenceno, el o-diclorobenceno o el triclorobenceno, el fenilmetilcarbinol o el difenilo. En las tinciones bajo presión se muestra como ventajoso, regular el baño de teñido débilmente ácido, por ejemplo mediante adición de un ácido débil, por ejemplo ácido acético.
- 5.
- 10.

- Los nuevos colorantes con un grupo amino terciario se muestran como especialmente apropiados para teñir según el procedimiento llamado de termofijación, conforme al cual el tejido a teñir se impregna de preferencia a temperaturas de 60° a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante, que contiene convenientemente de 1 al 50% de urea y un espesante, en especial alginato sódico, y se exprime como es usual. Se exprime en forma conveniente de forma que el género impregnado retenga del 50 al 100% de su peso de partida en líquido de teñido.
- 15.
- 20.
- Para la fijación del colorante se calienta el tejido así impregnado, convenientemente tras secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente, a temperaturas por encima de 100°, por ejemplo entre 180 y 220°.



- De interés especial es el procedimiento de termofijación antes citado para teñir tejidos mixtos de fibras de poliéster y fibras de celulosa, en especial algodón. En este caso el líquido del fular contiene junto al colorante. A utilizar según la invención, todavía colorantes apropiados para teñir algodón, por ejemplo colorantes directos o colorantes de tina, o en especial los llamados colorantes reactivos, es decir colorantes, que son fijables sobre las fibras de celulosa bajo formación de un enlace químico, asimismo por ejemplo colorantes, que contienen un radical clorotriazínico o clorodiazínico. En el último caso se muestra como conveniente adicionar a la solución del fular, un agente ligador de ácido, por ejemplo un carbonato alcalino o fosfato alcalino, borato alcalino o perborato alcalino o bien sus mezclas. En la utilización de colorantes de tina es necesario un tratamiento del tejido fulardeado según el termotratamiento con una solución acuosa alcalina de un agente de reducción usual en la tintorería de tina.
- 5.
- 10.
- 15.

Las tinciones obtenidas sobre fibras de poliéster según el procedimiento indicado se someten convenientemente a un post tratamiento, por ejemplo mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente exento de iones.

- 20.
- Los colorantes en cuestión son apropiados especialmente para teñir tejidos mixtos de fibras de poliéster y lana, con lo cual la parte de lana permanece reservada y puede teñirse ulteriormente con un colorante de lana.



343846

En lugar de por impregnación puede también utilizarse los colorantes en cuestión según el procedimiento indicado asimismo para estampar. Para este objeto se utiliza, por ejemplo un colorante de estampado, que junto con los agentes auxiliares usuales en la estampación, como humectantes o espesantes, contiene el colorante finamente disperso eventualmente en mezcla con uno de los colorantes de algodón arriba citados, eventualmente en presencia de urea y/o de un agente ligador de ácido.

5.

10.

Según el procedimiento indicado se obtienen tinciones y estampados fuertes de propiedades de solidez característica, en especial buena solidez a la luz, a la sublimación, al decantado, al lavado y al agua de cloro. Otra ventaja reside en la buena reserva de lana y algodón de los colorantes a utilizar según el procedimiento.

15.

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



343846

EJEMPLO 1

240 partes del éter 2-acetilamino-5-nitrofenol-2'-hidroxietílico se suspenden en 320 partes de piridina y se adiciona a la mezcla a unos 20°, 200 partes de sulfocloruro de p-tolueno. A continuación se agita todavía durante una hora a temperatura ambiente, la mezcla reaccional se deslíe con 4000 partes de agua y el éster precipitado se succiona.

364 partes del éster y 240 partes de piridina se agitan durante dos horas de 130 a 135°, tras el enfriado se trata con 1200 partes de agua y 400 partes de ácido clorhídrico concentrado y se agita para la saponificación del grupo acético durante una hora a 100°. La solución acuoso-clorhídrica obtenida cuyo contenido se determina mediante titulación con solución de nitrito, puede utilizarse tal cual para la diazocación; el producto reaccional, el cloruro 2-(2'-amino-5'-nitro)-fenoxietilpiridínico, se deja aislar asimismo en forma sólida mediante precipitación por sales de la solución acuosa con cloruro sódico.

En lugar de piridina se hace reaccionar el sulfoéster p-toluénico arriba descrito asimismo con otras aminas terciarias (como por ejemplo, trietilamina o N-metilpirrolidina) o con la hidrazina dimetílica. Luego se obtiene un componente diazoico que lleva un grupo catiónico, que da colorantes similares como la sal piridínica descrita.



343846

EJEMPLO 2

5. 92 partes de la amida del ácido 2-acetilaminofenol-5-sulfónico, 27 partes de agua, 40 partes de lejía de sosa al 40% y 95 partes de éster beta-cloroetílico del ácido p-toluensulfónico se agitan durante dos horas a temperatura de reflujo, la papilla de cristales originada se deslía con agua, se succiona y se seca. 30 partes del éter fenólico así obtenido, 21 partes de piridina y 0,2 partes de yoduro sódico se agitan durante 40 horas de 120 a 130°, la masa semisólida se disuelve en 400 partes
10. de agua y se mantiene a temperatura de ebullición durante dos horas tras adición de 50 partes de ácido clorhídrico concentrado. La solución acuosa obtenida de cloruro 2-(2'-amino-5'-aminosulfonil)-fenoxi-N-etilpiridínico puede utilizarse directamente para la diazoación.
15. En igual forma se utiliza en lugar de amida del ácido 2-acetil-aminofenol-5-sulfónico, asimismo dimetilamida del ácido 2-acetilamino-4-cloro-fenol-5-sulfónico, 2-acetilamino-5-nitro-fenol, 2-acetilamino-5-hitrotiofenol o 2-acetilamino-5-metilsulfonil-fenol.
20. Para la reacción del éter beta-cloroetílico de fenol se utiliza a parte de piridina con resultados igualmente buenos, asimismo morfolina, piperidina, N-aminopiperidina, 2-metilpiridina, 3-metilpiridina o 4-metilpiridina o sus mezclas, N-metilpiperolidina o trietilamina.



343846

EJEMPLO 3

- 47 partes de 2-acetilamino-4-cloro-5-nitrofenol; 26 partes de lejía de sosa al 30%, 30 partes de agua y 47,5 partes de éster beta-cloroetílico del ácido p-toluensulfónico se agitan a
5. reflujo durante 3 horas. La mezcla enfriada se deslíe con 500 partes de agua, el producto reaccional insoluble en agua se filtra y se lava con agua. 29,3 partes del éster beta-cloroetílico del 2-acetilamino-4-cloro-5-nitrofenol así obtenido, 24 partes de piperidina y 0,5 partes de yoduro sódico se agitan
10. durante 24 horas a 100°. Se deslíe con 500 partes de agua, se regula ácido congo mediante adición de 25 partes de ácido clorhídrico concentrado y se filtra de un poco de resina insoluble. Tras adición de otras 30 partes de ácido clorhídrico concentrado se agita durante 2 horas de 90 a 95° y luego se deja enfriar.
15. La solución clorhídrica acuosa obtenida puede utilizarse directamente para la preparación del colorante, no obstante se deja precipitar en forma sólida los componentes de diazoación asimismo mediante precipitación por sales o neutralización de la solución acuosa. En lugar de piperidina pueden asimismo utilizar
20. se otras aminas secundarias, como por ejemplo, la morfolina, la dietilamina o la N-metilciclohexilamina.



= 28 =

343846

#### EJEMPLO 4

- 140 partes de una solución clorhídrica acuosa, que contiene 29,6 partes de cloruro 2-(2'-amino-5'-nitro)-fenoxyetil piridílico se deslíe con 140 partes de ácido acético glacial,
5. se enfría a 0° y se diazoa mediante adición de 25 partes de una solución de nitrito sódico acuoso 4n. Tras descomposición de un exceso de nitrito en todo caso escaso, con ácido sulfamínico, se mezcla la solución con una solución de 21,3 partes de N,N-bis-(2'-cianoetil)-3-metilanilina en 200 partes de ácido acético glacial
10. se agita aproximadamente durante una hora, se deslíe luego con 1000 partes de agua y la mezcla de copulación se regula con go neutro mediante adición de 75 partes de acetato sódico cristalizado. De la solución de colorante rojo profundo se obtiene el colorante mediante precipitación por sales con cloruro sódico.
15. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos rojos claros, de solidez a la luz característica.

- Si se utiliza en lugar de N,N-bis-(2'-cianoetil)-3-metilanilina, los componentes de copulación relacionados en la columna 2 de la siguiente tabla, se obtienen otros colorantes sólidos, que tiñen fibras de poliacrilonitrilo en los matices indicados en la columna 3.
- 20.



343846

| Nº    | Componente de copulación                | Matiz      |
|-------|---|------------|
| 1     | 3-metilpirazolona-(5)                   | amarillo   |
| 2     | 1-fenil-3-metil-pirazolona-(5)          | "          |
| 3     | N,N-bis-(2'-cianoetil)-l-aminobenceno   | anaranjado |
| 5. 4  | 2-metilindol                            | "          |
| 5     | 1,2-dimetilindol                        | "          |
| 6     | N-metil-N-(2'-cianoetil)-l-aminobenceno | rojo       |
| 7     | difenilamina                            | "          |
| 8     | N,N-dimetilanilina                      | burdeos    |
| 10. 9 | 2-aminonaftalina                        | "          |



343846

EJEMPLO 5

- 30 partes del éter beta-piperidinoetílico del 2-amino-4-cloro-5-nitrofenol obtenido según el ejemplo 3 se disuelven en una mezcla de 30 partes de ácido clorhídrico concentrado y 400
5. partes de agua helada y se diazoa a 0° mediante adición de 25 partes de una solución de nitrito sódico acuoso 4n. La solución diazoica se deja fluir luego en una solución de 10 partes de 3-metilpirazolona-(5), 10,6 partes de carbonato sódico exento de agua y 45 partes de acetato sódico cristalizado en 500 partes
10. de agua. El colorante totalmente precipitado tras finalizar la copulación se succiona y se lava con agua. Se obtiene tras el secado, un polvo de colorante amarillo, con el cual se obtiene sobre fibras de poliacrilonitrilo, en baño ácido acuoso-acético, tonos amarillos sólidos.
15. La siguiente tabla contiene otros colorantes obtenidos mediante copulación de acuerdo con las indicaciones de los ejemplos 4 y 5, cuyos componentes de diazoación se describen en los ejemplos 1 a 3.

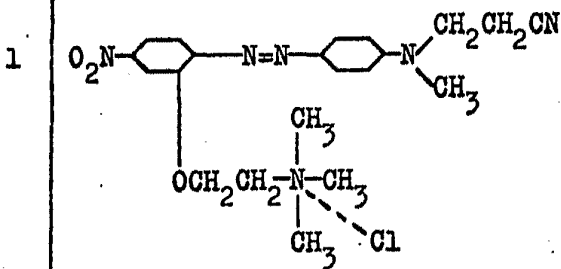


# 343846

Fórmula estructural

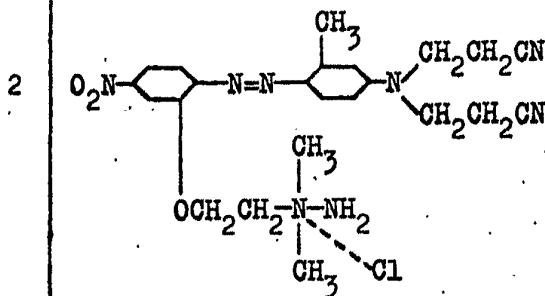
Tono de color sobre tejidos de poliacrilonitrilo

5.



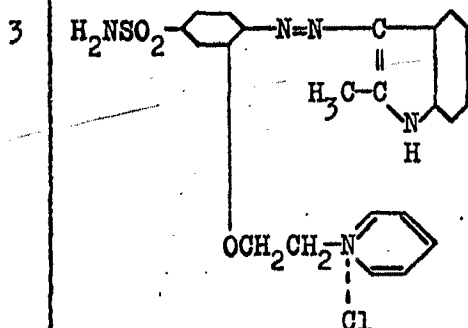
rojo

10.



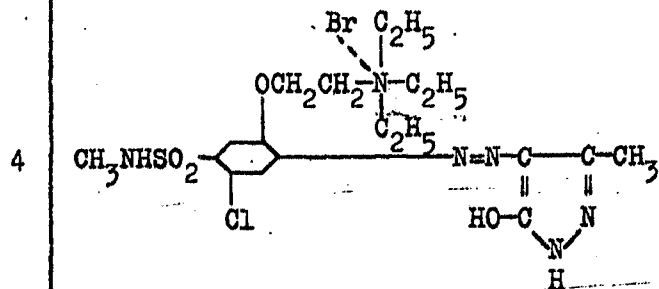
"

15.



amarillo  
rojizo

20.



amarillo



# 343846

Fórmula estructural

Tono de color sobre tejidos de poliacrilonitrilo

|     |  |      |
|-----|--|------|
| 5.  | <p>5</p> <chem>CS(=O)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)N(C)C(C)CCCNCCO</chem>                                     | rojo |
| 10. | <p>6</p> <chem>CC1=CC=C(C=C1)N(CCN)C(CCN)C1=CC=C(C=C1)/N=N/c2ccc(cc2)[N+](=O)[O-]SCCNc3ccc(Cl)cc3</chem> | "    |
| 15. | <p>7</p> <chem>CCN(C)CCOC1=CC=C(C=C1)/N=N/c2ccc(cc2)NCClNCCl</chem>                                      | "    |
| 20. | <p>8</p> <chem>COc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)NCCN(C)CCOC3=CC=C(C=C3)[N+](=O)[O-]CN(C)CCCNCCO</chem>         | "    |



343846

Fórmula estructural

Tono de color sobre tejidos de poliacrilonitrilo

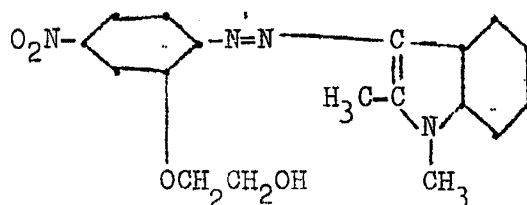
|            |           |                   |
|------------|-----------|-------------------|
| <p>5.</p>  | <p>9</p>  | <p>amarillo</p>   |
| <p>10.</p> | <p>10</p> | <p>rojo</p>       |
| <p>15.</p> | <p>11</p> | <p>anaranjado</p> |
| <p>20.</p> | <p>12</p> | <p>rojo</p>       |



343846

EJEMPLO 6

35,5 partes del colorante monoazoico de la fórmula



5.

se disuelven en 300 partes de piridina y se trata de 10 a 15° con 22 partes de sulfocloruro p-toluénico pulverizado. Se agita durante 6 horas de 10 a 15°, precipita el colorante esterificado mediante dilución con 1.500 partes de agua, se filtra y seca.

10. 10,2 partes del colorante esterificado, 100 partes de alcohol etílico y 3,6 partes de N,N-dimetilhidrazina se hierven a reflujo durante 4 horas, hasta que una prueba ya no da turbidez al diluir con agua. Se concentra en vacío hasta sequedad, el residuo se fija en 500 partes de ácido acético al 2% y de la solución acuosa precipita el colorante mediante adición de 20 partes de bromuro sódico. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos anaranjados de muy buena solidez a la luz.
- 15.

Se obtiene colorantes anaranjados similares, cuando se utiliza en lugar de N,N-dimetilhidrazina, piridina, trimetilamina, piperidina o N-metilmorfolina.

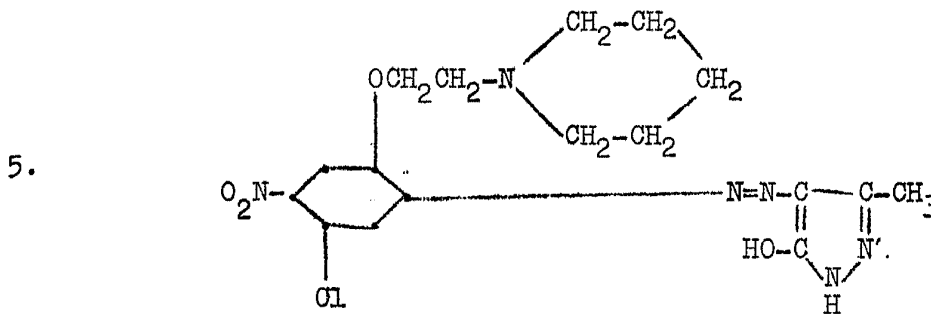
20.



343846

EJEMPLO 7

12,3 partes del colorante obtenido según el ejemplo 5, de la fórmula



se disuelven a 80° en 100 partes de dimetilformamida. A la solución se adiciona en forma de gotas 4 partes de sulfato dimetílico y se agita durante 8 horas de 80 a 90°. La mezcla reaccional caliente se diluye con 1600 partes de agua y se elimina mediante filtración una partícula escasa de colorante no cuaternizado. De lo filtrado precipita el colorante cuaternizado mediante adición de 30 partes de yoduro sódico. Tíñe fibras de poli-acrilonitrilo en tonos amarillos brillantes de buena solidez.

Prescripción de teñido:

Una parte del colorante obtenido según el ejemplo 4, párrafo 1 se disuelven en 5000 partes de agua bajo adición de 2 partes de ácido acético al 40%. En este baño de teñido se intro-

= 36 =

343846



ducen a 60°, 100 partes de hilo de fibras cortadas de poli-  
acrilonitrilo, la temperatura se eleva dentro de media  
hora a 100° y se tiñe durante un hora a temperatura de  
ebullición. Luego la tinción se enjuaga bien y se seca.



343846

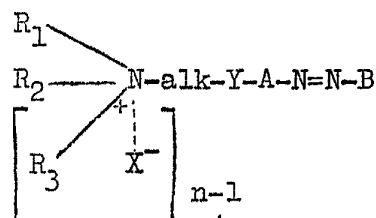
REIVINDICACIONES

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. 11331/66 del 5.8.66 y 8815/67

5. del 21.6.67.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos básicos, que están exentos de grupos ácidos, acuosolubles, en especial grupos de ácidos sulfónicos y carboxílicos, y que corresponden a la fórmula

10.



15. en la que

A significa un radical bencénico que muestra por lo menos un substituyente negativo que se halla de preferencia en posición para el puente azoico,

Y significa un átomo de oxígeno o de azufre de preferencia

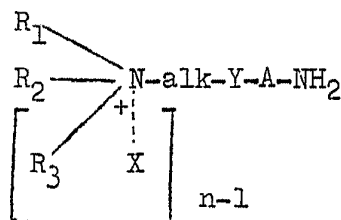
20. en posición orto al grupo azoico enlazado en A,



343846

- B significa el radical de un componente de copulación  
 alk significa un grupo alquilénico de peso molecular inferior, eventualmente ramificado, de preferencia un grupo hidroxipropilénico o en especial un grupo etilénico eventualmente acilado.
5.  $R_1$  significa un grupo amino o bien cicloamino, en especial el grupo  $NH_2-$ , o un grupo alquílico, aralquílico o cicloalquílico,
10.  $R_2$  y  $R_3$  significan grupos alquílicos, aralquílicos o cicloalquílicos, en donde  $R_1$  y  $R_2$  y/o  $R_3$  pueden formar junto con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico,
- X significa un anión y  
 n significa 1 ó 2
15. caracterizado porque  
 a) se copula un compuesto diazoico de una amina de la fórmula

18.  
20.



en la que

$R_1, R_2, R_3, X, Y, n$  y alk, tienen la significación arriba indicada,



343846

con un componente de copulación, o

b) se hace reaccionar un colorante azoico de la fórmula

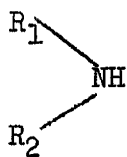


en la que

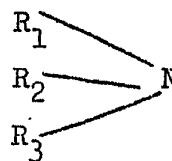
5. Z significa un átomo desdoblable o un grupo desdoblable, en especial un átomo de halógeno o una agrupación de éster, y

alk, Y, A y B tienen la significación arriba indicada, con una amina o hidrazina secundaria o terciaria de las fórmulas

10. mulas



o

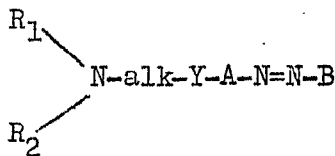


15. en las que

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen la significación arriba indicada o en caso de que  $n$  signifique 2,

c) se trata un colorante azoico de la fórmula

- 20.





343846

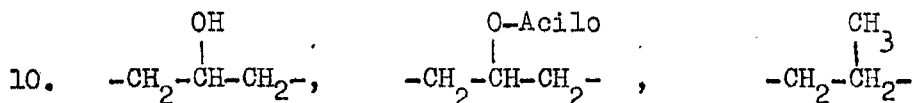
en la que

$R_1$ ,  $R_2$ , alk, Y, A, y B, tienen la significación arriba indicada,

con agentes alquilantes de la fórmula  $R_3X$ , en la que  $R_3$  y X tienen la significación arriba indicada.

5.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza componentes de colorante de la fórmula indicada en la que alk significa un grupo



o en especial un grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  y B significa el radical de un componente de copulación de la serie bencénica naftalínica o de la serie heterocíclica.

15.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utilizan componentes de copulación de la serie de las fenilamina o naftilaminas N-alquiladas, N-aralquiladas o N-arilada, de las 5-pirazolonas o de los indoles 2-alquilados.

20.

4. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza aminobencenos, que llevan grupos alquílicos o en especial cianoalquílicos en el grupo amino y están

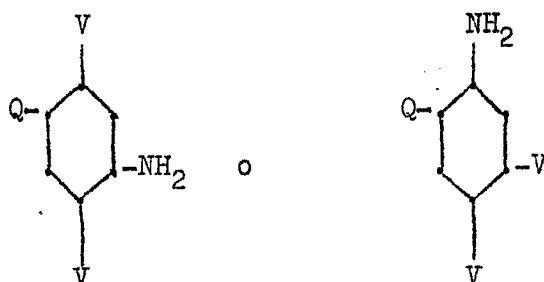


343846

substituídos eventualmente en el núcleo mediante halógeno, grupos alquílicos, alcoxílicos, o acilamino.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza compuestos diazoicos de aminas

5. de las fórmulas



10. en las que

Q significa un sustituyente negativo, por ejemplo, un grupo aril-SO<sub>2</sub>- o alcansulfonílico, un grupo

-SO<sub>2</sub>-N-C<sub>R<sub>6</sub></sub><sub>n-1</sub>H<sub>2n-1</sub> (en el que n significa un número

entero positivo de valor 7 a lo sumo y R<sub>6</sub> significa

15.

un grupo alquílico o aralquílico o un átomo de hidrógeno), un grupo nitrílico o de preferencia un grupo nitro,

uno de los símbolos V significa un grupo oxi o tioalquilamónico o -hidrazínico, por ejemplo, un grupo

