



Cas 5990/E

344165

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

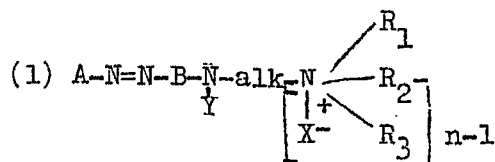
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES MONO-
AZOICOS BASICOS" a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE
ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha hallado, que se alcanzan colorantes monoazoi-
cos básicos valiosos, que están exentos de grupos ácidos acuoso
lubles, en especial grupos de ácido sulfónico o de ácido
carboxílico y que corresponden a la fórmula

5.



en la que



= 2 =

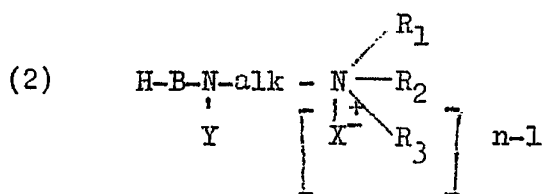
344165

- A significa el radical de una amina heterocíclica o aromática, de preferencia de la serie bencénica, que no muestra ningún grupo ácido, acuoso soluble y ningún grupo azoico,
5. B significa un radical bencénico enlazado al puente azoico en posición para al grupo amino
- Y significa un grupo alquílico eventualmente sustituido, en especial un grupo etílico, cianoalquílico, alcoxialquílico, aciloxialquílico o cianalcoxialquílico o una cadena alquilénica, que muestra
10. un radical éster o de amida terminal enlazado mediante su grupo CO,
- alk significa un grupo alquilénico de peso molecular inferior, eventualmente ramificado, de preferencia
15. un grupo propilénico eventualmente acilado o en especial un grupo etilénico,
- R_1 significa un radical bencénico, y
- R_2 y R_3 significan grupos alquílicos o aralquílicos, en donde R_2 y R_3 pueden formar junto con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico,
20. X significa un anion y
- n significa 1 ó 2, y
- Y puede representar asimismo un puente alquilénico eventualmente interrumpido mediante un heteroátomo
25. en posición orto al grupo amino orientador de copulación del núcleo B;



a) al copular un compuesto diazoico de una amina de la serie aromática o heterocíclica, en especial de una amina de la serie bencénica con un componente de copulación de la fórmula

5.

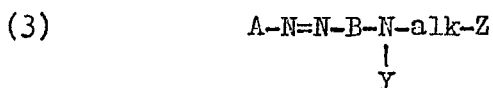


en la que

10. B, Y, alk, X, R₁, R₂, R₃ y n tienen la significación indicada,

o

b) al hacer reaccionar un colorante azoico de la fórmula



15. en la que

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

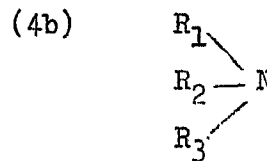
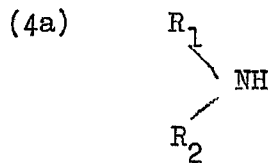
alk, Y, A y B tienen la significación indicada,

= 4 =



344165

con una amina secundaria o terciaria de las fórmulas

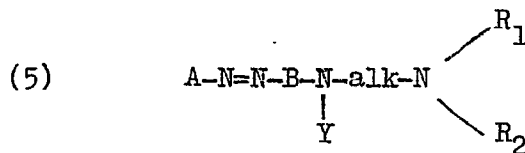


en las que

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

c) tratando un colorante azoico de la fórmula

10.



en la que

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

15.

indicada,

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

En los componentes de copulación a utilizar

según el presente procedimiento a) se substituye el grupo

20.

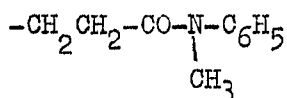
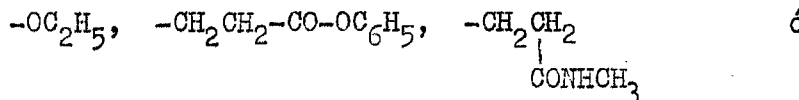
amino por una parte mediante un grupo alquílico eventualmente substituido, es decir, por ejemplo mediante un grupo beta-cianoetílico, beta-metoxietílico, beta-cianoetoxietílico,



344165

beta-acetoxietílico o beta-fenoxietílico, mediante un grupo mercaptoetílico eventualmente substituido o mediante un grupo $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-$

5.



10.

Por otra parte, deben llevar un radical aminoalquilénico, cuyo átomo de nitrógeno amínico lleva un radical bencénico y uno o dos grupos alquílicos, o lleva un radical bencénico y simultáneamente muestra un heteroátomo de un anillo pentagonal o hexagonal heterocíclico, por ejemplo un anillo morfólinico o piperidínico. Ventajosamente, los dos núcleos bencénicos de estos compuestos no contienen otros substitu-

15.

yentes, o solamente donadores de electrones, es decir substituyentes con carácter positivante, por ejemplo substituyentes alquílicos, alcoxi, acilamino, amino, dialquilamino o aciloxi,

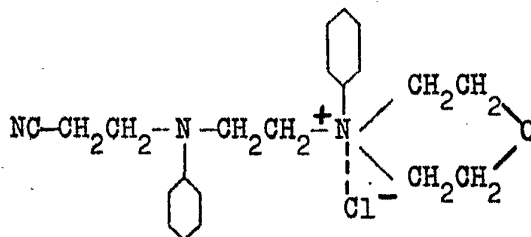
20.

Como componentes de copulación de esta clase se citan los siguientes:

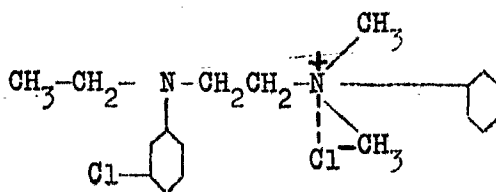


344165

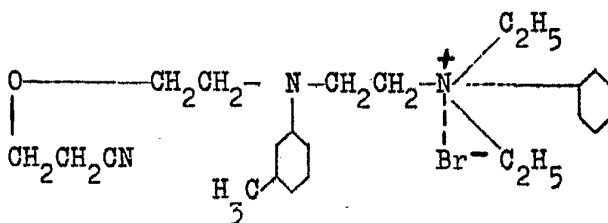
5.



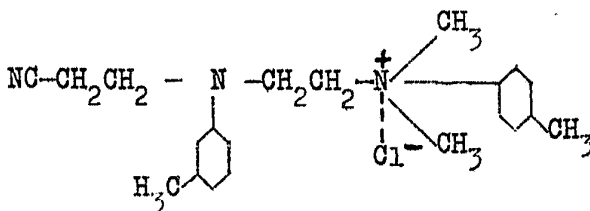
10.



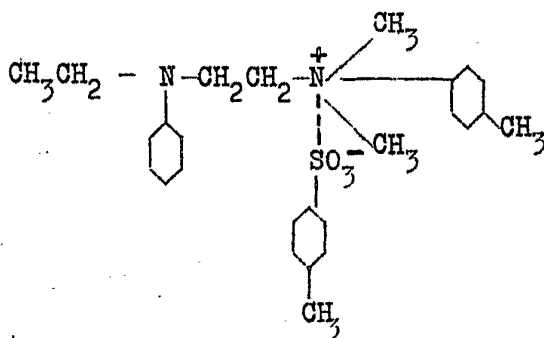
15.



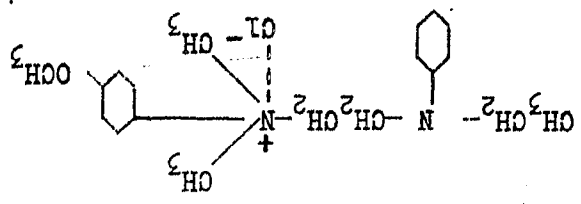
20.



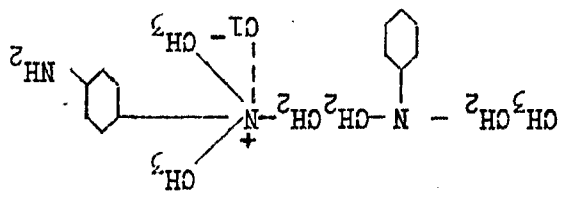
25.



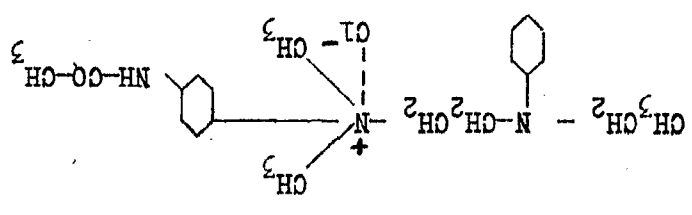
20.



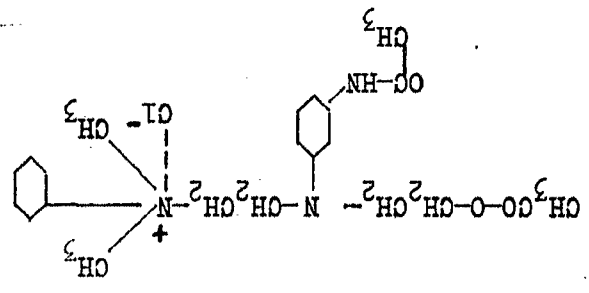
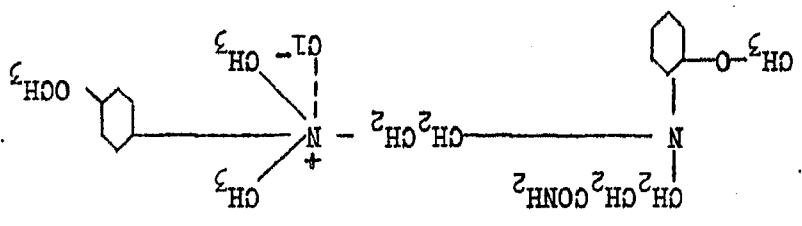
15.



10.

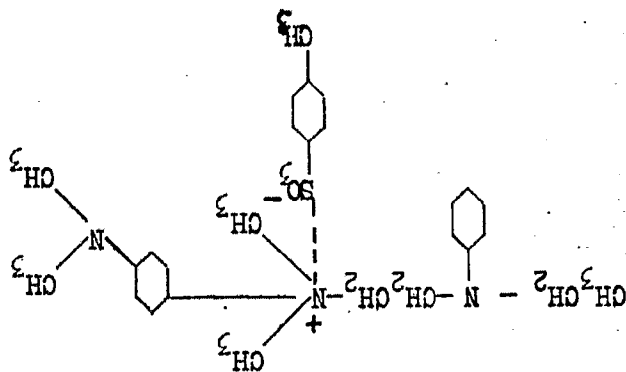
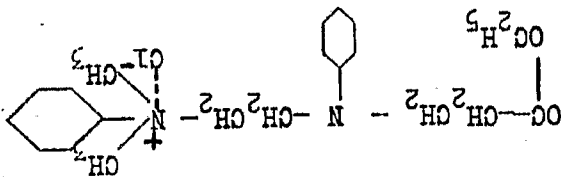
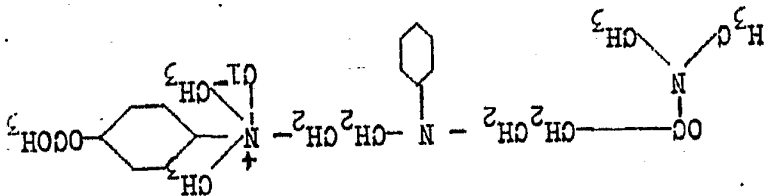
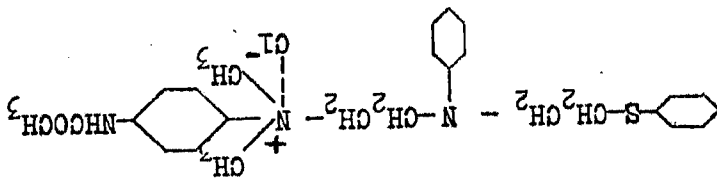


5.

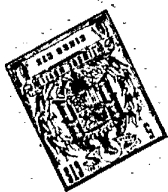


344165





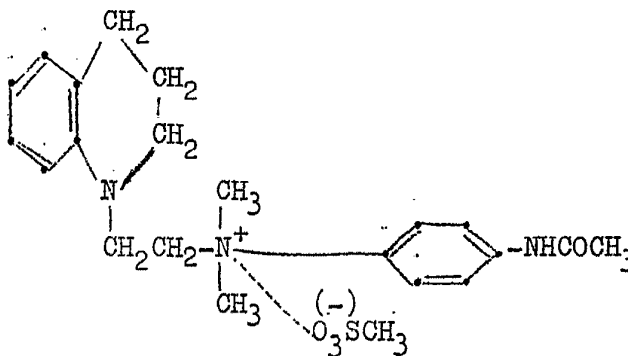
344165





además los correspondientes compuestos no cuaternizantes, así como los correspondientes compuestos que muestra entre los dos átomos de nitrógeno un puente hidroxí o aciloxipropilénico; además se citan como componentes de copulación, por ejemplo el compuesto

10.



15.

Estos compuestos pueden obtenerse mediante condensación de la N-(halogenoalquil)-anilina correspondiente con una base heterocíclica secundaria o terciaria, cuyo átomo de nitrógeno lleva un radical bencénico, por ejemplo con N-fenilmorfolina, o con un aminobenceno terciario, por ejemplo con dimetilanilina o dietilanilina, N,N-dimetil-4-metoxianilina o N,N-dimetil-4-acetilamino-anilina y similares.

20.

A pesar de la escasa reacción diferencial de basicidad de las dos aminas reaccionadas, la condensación se realiza sin dificultad y en rendimiento característico en el sentido deseado, prácticamente sin condensación de la halogenoalquil-



344165

anilina o bien sulfatoalquilanilina por si misma. Estos componentes de copulación son nuevos y el procedimiento para su preparación es en especial el objeto de la presente invención.

5. Como componentes diazoicos pueden entrar en consideración cualquier amina diazotable de la serie aromática, en especial de la serie bencénica, o de la serie heterocíclica, que no contengan ningún substituyente ácido, acuoso soluble ni ningún grupo azoico, pero en especial las aminas que muestran un único radical bencénico con por lo menos un substituyente electronegativo, por ejemplo un grupo nitro, un átomo de halógeno y/o un grupo nitrílico.
- 10.

En la serie de los componentes diazoicos usuales de la serie bencénica se citan por ejemplo, los siguientes:

15. la anilina
el 1-amino-3-clorobenceno,
el 1-amino-4-clorobenceno,
el 1-amino-4-bromobenceno,
el 1-amino-2-metilbenceno,
20. el 1-amino-3-metilbenceno,
el 1-amino-4-metilbenceno,
el 1-amino-2-nitrobenceno,
el 1-amino-3-nitrobenceno,
el 1-amino-4-nitrobenceno,
25. el 1-amino-4-cianobenceno,



344165

- la 1-aminobencen-3-metilsulfona,
- la 1-aminobencen-4-metilsulfona,
- la 1-amino-2-clorobencen-4-metilsulfona,
- el 1-amino-2,5-dicianobenceno,
- 5. el 1-amino-4-carboetoxibenceno,
- el 1-amino-2,4-diclorobenceno,
- el 1-amino-2,5-diclorobenceno,
- el 1-amino-2,4-dibromobenceno,
- el 1-amino-2-metil-4-clorobenceno,
- 10. el 1-amino-2-metil-6-clorobenceno,
- el 1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
- 15. el 1-amino-2-metansulfonil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-fenoxi-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
- 20. el 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,
- el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
- el 1-amino-2,4-dicianobenceno,
- el 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,
- 25. el 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,



344165

- la amida dimetílica del ácido 1-amino-2,5-diclorobencen-4-sulfónico,
- la amida dimetílica del ácido 1-amino-2,6-diclorobencen-4-sulfónico,
5. la amida dimetílica del ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sulfónico
- la amida del ácido 1-amino-2,5-dibromobencen-4-sulfónico,
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno,
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-bromobenceno,
10. el 1-amino-2,4-dician-6-clorobenceno,
- el 1-amino-2,4,6-triclorobenceno,
- el 1-amino-2,4,6-tribromobenceno,
- la amida del ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la amida del ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
15. la N-metilamida del ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la N-metilamida del ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- la N-dietilamida del ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la N-dietilamida del ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- la 1-amino-4-nitrobencen-2-metilsulfona,
20. el éster beta-metoxietílico del ácido 1-aminobencen-4-carboxílico,
- el 4-aminodifenilo,
- el éter 2-aminodifenílico y
- el éter 4-aminodifenílico.
25. Sin embargo también pueden entrar en consideración



344165

- como componentes diazoicos cualquier amina heterocíclica diazotable, que no contenga substituyentes ácidos, acuosolubles. pero en especial, las aminas, que muestran un anillo pentagonal heterocíclico con 2 ó 3 heteroátomos, sobre todo un átomo de
5. nitrógeno y 1 ó 2 átomos de azufre, oxígeno o nitrógeno como heteroátomos.

En la serie de los componentes diazoicos, heterocíclicos se citan por ejemplo los siguientes:

- el 2-aminotiazol,
10. el 2-amino-5-nitrotiazol,
el 2-amino-5-metilsulfonil-tiazol,
el 2-amino-5-cianotiazol,
el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,
el 2-amino-4-metiltiazol,
15. el 2-amino-4-feniltiazol,
el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,
el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,
la 3-aminopiridina,
la 3-aminoquinoleína,
20. el 3-aminopirazol,
el 3-amino-1-fenilpirazol,
el 3-aminoindazol,
el 3-amino-1,2,4-triazol,
el 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-pirazol,
25. el 2-aminobenzotiazol,



344165

- el 2-amino-6-metilbenzotiazol,
- el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- 5. el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- el 2-amino-6-carboctoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol,
- el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- 10. el 2-amino-4-fenil-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-4-metil-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-3-nitro-5-metilsulfoniltiofeno,
- el 2-amino-3,5-bis-(metilsulfonil)-tiofeno.

15. En lugar de un único componente diazoico también puede utilizarse una mezcla de dos o varios componentes diazoicos según la invención y en lugar de un único componente azoico una mezcla de dos o varios componentes azoicos según la invención.

20. 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.

25. La copulación puede efectuarse asimismo en forma



344165

de por sí conocida, por ejemplo en medio desde neutro a ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o similares, sustancias tampón que influyen la velocidad de copulación o catalizadores, como por ejemplo piridina o bien sus sales.

5. Los nuevos colorantes pueden prepararse además según variantes de realización (b) mediante amidación, para lo cual se hace reaccionar colorantes de la fórmula (3), en la que Z significa un grupo apto para reacción o un átomo
10. apto para reacción, es decir, por ejemplo, un grupo de sulfato éster o un átomo de halógeno, con una amina secundaria o terciaria. Los colorantes azoicos de partida utilizados según esta forma de realización pueden obtenerse mediante copulación de los componentes correspondientes según las
15. indicaciones arriba citadas. La reacción con aminas secundarias o terciarias se realiza convenientemente mediante calentamiento en un exceso de la amina en presencia o ausencia de un disolvente. Como aminas secundarias o terciarias pueden entrar en consideración, por ejemplo:
20. la N-metilanilina,
la N-metil-p-toluidina,
la N-metil-4-amino-acetanilida,
la N-etilanilina
la N-etil-4-metoxianilina,
25. la N-metil-4-metoxianilina,



344165

- la N-metil-4-etoxianilina,
la N,N-dimetilanilina,
la N,N-diutilanilina,
la N,N-dimetil-p-toluidina,
5. la N,N-dimetil-4-metoxianilina,
la N,N-dimetil-4-acetoxianilina,
la N,N-dimetil-4-isopropilanilina,
la N,N-dimetil-4-aminoacetanilida,
la N,N,N',N'-tetrametil-1,4-fenilenodiamina,
10. la N-fenilpiperidina,
la N-fenilmorfolina,
la N-(4'-metoxifenil)-piperidina,
la N-(4'-metilfenil)-morfolina o
la N-(4'-metoxifenil)-morfolina.
15. La reacción con una amina secundaria conduce a los compuestos amino terciarios correspondientes, y la reacción con una amina terciaria a los compuestos amino cuaternarios correspondientes.
- Aquellos entre los nuevos colorantes, que
20. contienen un grupo amino cuaternizado ($n=2$), pueden obtenerse asimismo según una tercera variante de preparación (c), al cuaternizar los colorantes correspondientes, que contienen un grupo amino terciario, mediante tratamiento con agentes alquilantes. Como tales agentes de alquilación
25. o bien de cuaternización pueden utilizarse, por ejemplo:

344165



- los ésteres de ácidos minerales fuertes o de ácidos sulfónicos orgánicos, por ejemplo el sulfato dimetílico, el sulfato dietílico, los haluros alquílicos, por ejemplo, el cloruro metílico, el bromuro metílico o el yoduro metílico, los
5. halogenuros aralquílicos, por ejemplo el cloruro benélico, los ésteres de ácidos alcansulfónicos de peso molecular inferior, como por ejemplo, el éster metílico del ácido metansulfónico, del ácido etánsulfónico o del ácido butansulfónico, y los ésteres de ácidos bencensulfónicos, que pueden
10. mostrar substituyentes adicionales, por ejemplo el éster metílico, etílico, propílico o butílico del ácido bencensulfónico, del ácido 2-metilbencensulfónico o 4-metilbencensulfónico, del ácido 4-clorobencensulfónico, o del ácido 3-nitrobencensulfónico o 4-nitrobencensulfónico.
15. La alquilación se efectúa convenientemente mediante calentamiento en un disolvente orgánico indiferente, por ejemplo, hidrocarburos, como benceno, tolueno o xileno, hidrocarburos halogenados, como tetracloruro de carbono, tetracloroetano, clorobenceno, o-diclorobenceno, o hidro-
20. carburos nitrados, como nitrometano, nitrobenceno o nitro-naftalina. También se pueden utilizar como disolventes en la alquilación los anhídridos de ácido, amidas de ácido o nitrilos, como el anhídrido del ácido acético, la dimetilformamida o el acetonitrilo o también el sulfóxido dimetílico.
25. En lugar de un disolvente puede utilizarse asimismo

344165



- un gran exceso en agente de alquilación. Este caso es de considerar el que no se caliente la mezcla excesivamente ya que la reacción es fuertemente exotérmica. A menudo es necesario en la mayoría de los casos, especialmente en
5. presencia de un disolvente orgánico, calentar la mezcla reaccional exteriormente para activar la reacción. En casos especiales la alquilación puede también realizarse en medio acuoso o bajo utilización de un alcohol, eventualmente en presencia de una dosis escasa de yoduro potásico.
10. En caso necesario se efectúa la purificación de la sal de colorante convenientemente mediante precipitación de sales en agua, con lo cual todo lo más puede filtrarse el colorante de partida no reaccionado como residuo insoluble. De la solución acuosa puede precipitarse de nuevo
15. el colorante mediante adición de sales acuosolubles, y por ejemplo cloruro sódico.
- Los colorantes cuaternizados obtenidos según el procedimiento, contienen como anión, con preferencia el radical de un ácido fuerte, por ejemplo del ácido sulfúrico,
20. o sus semiésteres, o un ácido alquilsulfónico o arilsulfónico o un ion de halógeno. Los aniones citados, introducidos en la molécula de colorante, según el procedimiento, pueden substituirse asimismo mediante aniones de otros ácidos inorgánicos, por ejemplo del ácido fosfórico, del ácido sulfúrico,
25. o de ácidos orgánicos, como por ejemplo del ácido fórmico o



344165

del ácido acético, del ácido cloroacético, del ácido oxálico, del ácido láctico o del ácido tartárico; en casos deseados también pueden utilizarse las bases libres. Las sales de colorante pueden asimismo utilizarse en forma de sales

5. dobles, por ejemplo con haluros de los elementos del segundo grupo del sistema periódico, en especial cloruro de zinc o cloruro de cadmio.

Los colorantes o bien sales de colorante obtenidos según la invención, con un grupo amino cuaternizado, son

10. apropiadas para teñir y estampar fibras totalmente sintéticas diferentes, como por ejemplo, fibras de cloruro polivinílico, de poliamida, y de poliuretano, además fibras de poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo fibras de tereftalato de polietileno, pero en especial de material fibroso de poliacrilonitrilo o fibras de cianuro polivinilidénico (Darvan). Entre las fibras de poliacrilonitrilo son de entender sobre todo los polímeros, que contienen más del 80% de acrilonitrilo, por ejemplo del 80 al 95%; además contienen del 5 al 20% de acetato
15. vinílico, vinilpiridina, cloruro vinílico, cloruro vinilidénico, ácido acrílico, éster del ácido acrílico, ácido metacrílico, éster del ácido metacrílico, etc. Estos productos se venden, por ejemplo, bajo los nombres: "Acrilan 1656" (The Chemstrand Corporation, Decatur, Alabama, USA),
20. "Acrilan 41" (The Chemstrand Corporation), "Creslan"
- 25.



344165

- (American Cyanamid Company), "Orlon 44" (Du Pont), "Crylor HH" (Soc. Rhodiacéta SA, Francia), "Leacril N" (Applicazioni Chimice Società per Azioni, Italia), "Dynel" (Unión Carbido Chem. Corp.), "Exlan" (Japan, Exlan Industry Co., Japón),
5. "Vonnell" (Mitsubishi, Japón), "Verel" (Tennessee Eastman, USA), "Zefran" (Dow Chemical, USA), "Wolcrylon" (Filmfabrik Agfa, Wolfen), "Ssaniv" (Rusia) y también "Orlon 42", "Dralon" "Courtelle" etc.

10. Sobre estas fibras, que también pueden teñirse conjuntamente en mezcla, se obtiene con los nuevos colorantes, tinciones 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
15. agua salada, a la limpieza en seco, al reteñido y a los disolventes. Los nuevos colorantes según la invención tienen entre otros asimismo una buena estabilidad en una zona amplia de p_H , una buena afinidad, por ejemplo en soluciones acuosas de valores de p_H diferentes y buena solidez al descrudado. Además los nuevos colorantes muestran
20. en general una buena reserva sobre la lana y otras fibras de poliamida naturales y sintéticas.

- Los colorantes acuosolubles, cuaternizados son en general poco sensibles electrolíticamente y muestran en parte
25. una solubilidad pronunciadamente buena en agua o disolventes

344165



orgánicos. La tinción con los colorantes acuosolubles, cuaternizados se efectúa generalmente en medio acuoso, neutro o ácido, a temperatura de ebullición bajo presión atmosférica o en recipiente cerrado bajo temperatura elevada y presión

5. elevada. Los agentes de igualación usuales en el mercado no estorban sin embargo no se requieren.

Los colorantes indicados son apropiados sobre todo asimismo para la tinción en tricomía. Además son utilizables ventajosamente a causa de su estabilidad a la hidrólisis para la tinción a temperatura elevada y para la tinción en presencia de lana. Pueden también aplicarse

10. mediante estampado sobre las materias fibrosas. Para este objeto se utiliza por ejemplo una pasta de estampar, que contiene el colorante junto a los agentes auxiliares usuales en la estampación. Además también son apropiados

15. para la tinción de masas de productos de polimerización de acrilonitrilo, como también de otras masas plásticas, eventualmente disueltas, en matices sólidos a la luz y al lavado, además para la tinción de pinturas al óleo o barnices,

20. o finalmente asimismo para la tinción de algodones, especialmente de algodones macerados, de celulosa, celulosa regenerada y de papel.

Los nuevos colorantes no acuosolubles, preparados según la invención, que muestran un grupo amino terciario,

25. se utilizan convenientemente en forma finamente dividida y bajo adición de dispersantes, como jabones, lejía de



344165

ejemplo el ácido benzoico o el ácido salicílico, los fenoles, como por ejemplo, el o-oxidifenilo o el p-oxidifenilo, los 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 color en forma débilmente ácida, por ejemplo mediante adición de un ácido débil, por ejemplo ácido acético.

Los nuevos colorantes con un grupo amino terciario se muestran como especialmente apropiados para teñir según el llamado procedimiento de termofijación, según el cual el tejido a teñir con una dispersión acuosa del colorante que contiene convenientemente de 1 al 50% de urea y un espesante, en especial alginato sódico, se impregna de preferencia a temperaturas de 60° a lo sumo y se exprime como es usual. Se exprime convenientemente de forma que el género impregnado retenga del 50 al 100% de su peso de partida en líquido de teñido.

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 de por encima de 100°, por ejemplo entre 180 y 220°.

De interés especial es el procedimiento de termofijación citado para teñir tejidos mixtos de fibras de poliéster y fibras de celulosa, en especial de algodón.

344165



- En este caso el líquido del baño 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 colorantes llamados 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 de clorotriazina o de clorodiazina. 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 los colorantes de tina es necesario un tratamiento del género 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 calentado con una solución acuosa de un detergente exento de iones. 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 posteriormente con un colorante de lana.
- 20.

- En lugar de mediante impregnación, los colorantes en cuestión pueden también utilizarse, según el procedi-
- 25.



= 25 =

344165

miento indicado en la estampación. Para este objeto se utiliza, por ejemplo, un colorante de estampación, que junto a los agentes auxiliares usuales en la estampación, como agentes humectantes o espesantes, contiene el colorante

5. finamente disperso eventualmente en mezcla con uno de los colorantes para lana arriba citados, eventualmente en presencia de urea y/o un agente ligador de ácido.

Según el procedimiento indicado se obtienen tintaciones y estampados fuertes de solidez característica en

10. especial buena solidez a la luz, a la sublimación, al decatizado, al lavado y al agua de cloro. Una ventaja ulterior reside en la buena reserva a la lana y al algodón de los colorantes a utilizar según el procedimiento.

En los ejemplos siguientes, las partes, mientras

15. 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.

EJEMPLO 1

20. Una mezcla de 63,8 partes del éster del ácido p-toluensulfónico de N-etil-N,2-hidroxi-etilanilina, 33,2 partes de N,N-dimetil-4-metoxi-1-aminobenceno y 90 partes de clorobenceno se calienta a 135° bajo agitación y se deja durante una hora a esta temperatura. Tras el enfriado



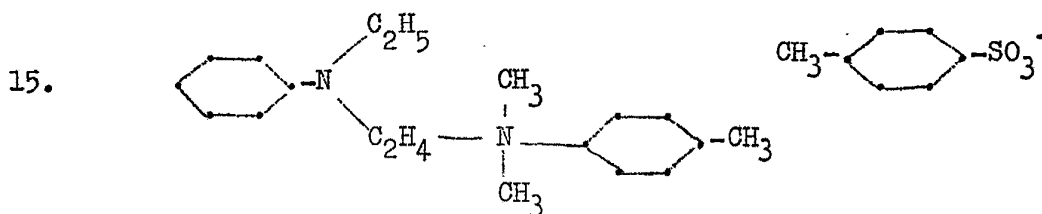
344165

precipita el sulfonato de tolueno de la sal amónica cuaternizada en forma de agujas de cristal incoloras y se aísla mediante filtración y secado en forma pura.

5. En exactamente igual forma se obtiene una sal amónica cuaternizada, cuando se utiliza en lugar de N,N-dimetil-4-metoxi-l-aminobenceno, 39,2 partes de 4-acetilamino-l-dimetil-aminobenceno.

EJEMPLO 2

10. 63,8 partes del éster del ácido p-toluensulfónico de N-etil-N,2-hidroxi-etil-anilina y 29,7 partes de 4-metil-l-dimetilaminobenceno se calientan a 140° bajo agitación, con lo cual se origina una reacción exotérmica de la sal amónica cuaternaria de la fórmula



20. Puede obtenerse pura mediante cristalización en propanol.



344165

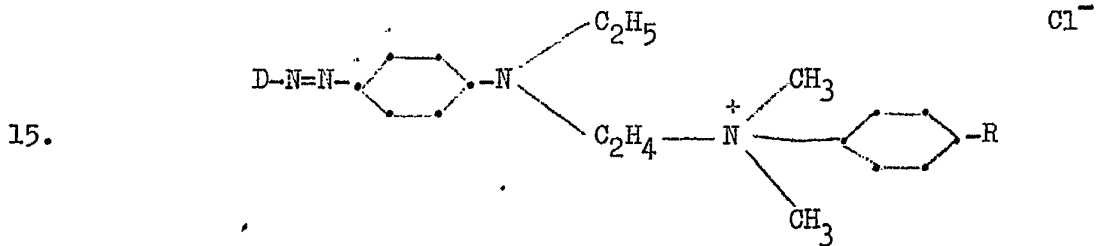
EJEMPLO 3

4,54 partes de la sal amónica cuaternaria del ejemplo 2 se disuelven en 100 partes de agua y se trata con una solución de cloruro de 4-nitrobenzodiazonio elaborada a partir de 1,38 partes de 4-nitroanilina, con lo cual se mantiene neutro congo la mezcla de copulación mediante adición de acetato sódico cristalizado. Cuando finaliza la copulación, precipita el colorante mediante adición de cloruro sódico, se filtra y se seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en baño débilmente ácido en tonos es-

5. carlatas luminosos.

10.

Otros colorantes de la fórmula general

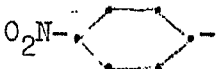
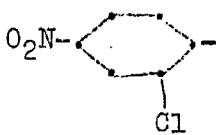
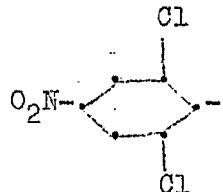
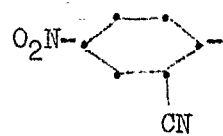


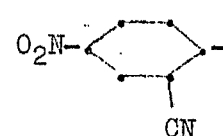


que se preparan análogamente, se relacionan en la siguiente

20. tabla.



344165

	D	R	Matiz
	1 	-OCH ₃	escarlata
5.	2 "	-NHCOCH ₃	"
	3 	"	rojo
10.	4 "	-OCH ₃	"
	5 	"	pardo amarillento
15.	6 	"	burdeos
	7 	-H	escarlata
20.	8 	-NH ₂	"
	9 	-N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	burdeos



344165

EJEMPLO 4

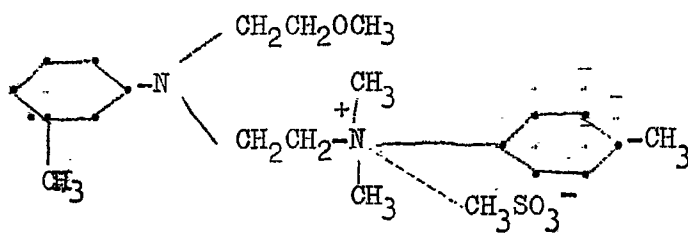
- 195 partes de N,2'-metoxioctil-N,2"-hidroxietil-3-metil-1-aminobenceno se disuelven en 250 partes de piridina y la mezcla se trata de -5 a 0° en forma de gotas, con 130 partes de cloruro del ácido metansulfónico. A continuación se agita todavía durante 4 horas a 0° y luego la mezcla reaccional se vierte en 2000 partes de agua helada. Tras la adición de 200 partes de ácido clorhídrico concentrado se extrae la emulsión originada con éter, la solución de éter se seca sobre sulfato sódico exento de agua y se concentra en vacío a baja temperatura. Se obtienen 253 partes de un aceite debilmente amarillento, que según investigación cromatográfica de capa delgada es uniforme. En forma análoga se obtiene el éster del ácido metansulfónico de la N,2-cianoctil-N,2'-hidroxietilanilina y del N-metil-N,2'-hidroxioctil-2-amino-4-metilanol.
- 5.
- 10.
- 15.

- 54,6 partes del éster metansulfónico de N,2'-metoxi-N,2"-hidroxietil-3-metil-1-aminobenceno, 28 partes de N,N-dimetil-1-amino-4-metilbenceno y 100 partes de clorobenceno se agitan durante 4 horas de 100 a 120° y la mezcla reaccional se destila a continuación con vapor de agua. La solución acuosa que permanece contiene el componente de copulación de la fórmula
- 20.



= 30 =

344165

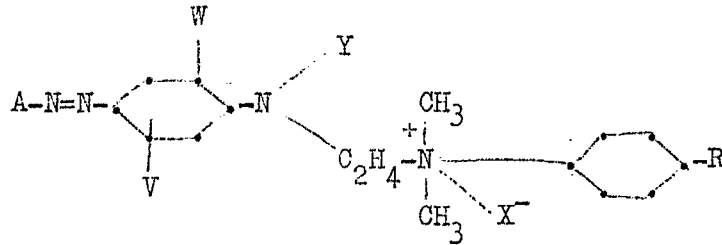


5. 17,7 partes de 5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol se diazoan en una mezcla de 100 partes de ácido nitrosilsulfúrico l-n y 100 partes de ácido acético glacial y el compuesto diazoico se adiciona a gotas bajo buena agitación a una solución acuosa bien enfriada de 41 gramos del componente
10. de copulación arriba indicado. Tras finalizar la adición se neutraliza la mezcla/al ^{frente} rojo congo mediante adición de acetato sódico cristalizado, se situa con agua a un volumen de 2000 partes y precipita el colorante mediante adición de 100 partes de sal común. Tiñe fibras
15. de poliacrilonitrilo en tonos rojo brillantes de solidez característica a la luz.

Otros colorantes obtenibles según los datos del ejemplo, de la fórmula general



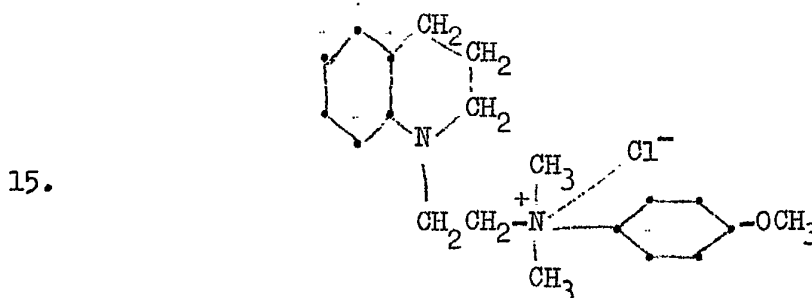
344165



5. se relacionan en la tabla siguiente.

EJEMPLO 5

- 196 partes de N,2-cloroetil-tetrahydroquinoleína, 300 partes de 4-dimetilaminoanisol y 7,5 partes de yoduro sódico se agitan durante 40 horas de 120 a 130°. Después
5. de este periodo no es prácticamente apreciable en la mezcla reaccional la N,2-cloroetil-tetrahydroquinoleína. La mezcla reaccional todavía caliente se trata con 1000 partes de agua y se destila el material de partida excedente con vapor de agua. La solución acuosa se filtra caliente bajo
10. adición de 30 partes de carbón activo y el contenido en componente de copulación de la fórmula



se determina mediante titulación con solución de cloruro de 4-nitrobenzodiazonio,

20. Una parte alícuota de la solución que contiene 34,7 partes del componente de copulación se mezcla bajo



344165

refrigeración con hielo con una solución diazoica elaborada a partir de 17,25 partes de 2-cloro-4-nitro-1-aminobenceno y por último la copulación se conduce mediante adición de acetato sódico hasta reacción neutra bajo rojo congo.

5. La precipitación por sales del colorante se realiza totalmente mediante adición de cloruro sódico, el colorante se succiona y seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos rubí sólidos.

10. La tabla siguiente indica en la columna III los matices de los colorantes, que se obtienen al reunir, en lugar de 2-cloro-4-nitro-1-aminobenceno, los compuestos diazoicos de las aminas relacionadas en la columna II con los mismos componentes de copulación.

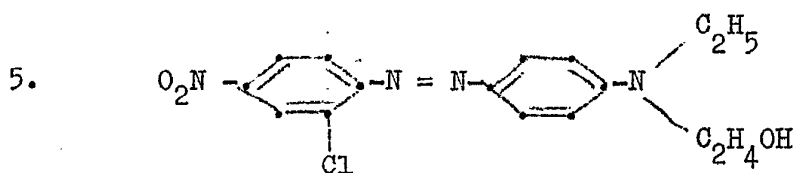
15.	I Nº	II Componente diazopico	III Matiz sobre poli- acrilonitrilo
	1	4-nitroanilina	rojo
	2	2,6-dicloro-4-nitroanilina	pardo
	3	2-amino-5-nitrobenzonitrilo	violeta
20.	4	5-nitro-2-aminotiazol	azul
	5	5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol	rojo azulado
	6	4-amino-3-clorofenilmetilsulfona	anaranjado
	7	2-amino-6-nitrobenzotiazol	azul rojizo



344165

EJEMPLO 6

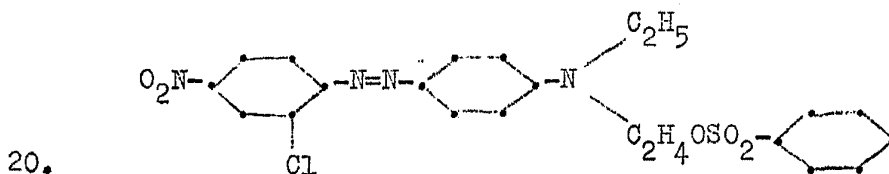
35 partes del colorante monoazoico de la fórmula



obtenido mediante copulación de 2-cloro-4-nitro-1-aminoben-

10. ceno diazoado sobre N-etil-N,2'-hidroxietil-1-aminobenceno, se disuelven en 150 partes de piridina y se tratan de 10 a 15° en el termino de 30 minutos con 20 partes de cloruro bencensulfónico. Tras 4 horas de agitación de 10 a 15° se deslie la mezcla reaccional con 1000 partes de agua helada, el colorante precipitadp se succiona, se lava exento de
15. piridina con agua fría abundante y se seca en vacío a 30°.

1D partes del colorante obtenido de la fórmula



y 4 partes de 4-dimetilaminotolueno se mezclan homogénea-



344165

mente y se funden bajo agitación adecuada durante 3 horas en un baño de vapor. La masa fundida se deslíe a 70° con 50 partes de éster etílico del ácido acético, con lo que se lleva a solución el material de partida no reaccionado, y el colorante cuaternario precipita como pasta cristalina espesa. Se succiona y se lava el colorante con acetato etílico. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos rojos de buena solidez a la luz.

- 5.
- En forma análoga se obtienen colorantes rojos muy similares cuando se substituye el 4-dimetilaminotolueno por 4-dimetilaminoanisol, 4-dimetilaminoacetanilida, N-p-metoxifenilpiperidina o N-(4'-metil)-fenilmorfolina.
- 10.
- Prescripción de tñido:

- Una parte del colorante se disuelve en 500 partes de agua bajo adición de 2 partes de ácido acético al 40%. En este baño de color se introducen a 60° 100 partes de hilos secos de fibras cortadas de poliacrilonitrilo, se eleva la temperatura a 100° en el termino de media hora, y se tiñe durante una hora a temperatura de ebullición.
- 15.
20. Luego la tinción se enjuaga y seca.



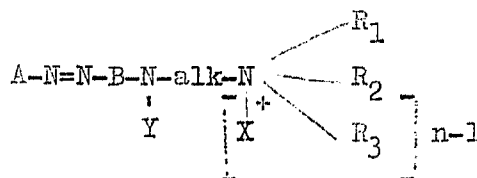
REIVINDICACIONES

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. 11861/66 del 17.8.66 y 9053/67 del 26.6.67, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos básicos, que están exentos de grupos ácidos, acuosolubles, en especial grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico, y que corresponden a la fórmula

10.

(1)



15.

en la que

A significa el radical de una amina heterocíclica o aromática, de preferencia de la serie bencénica, que no muestra ningún grupo ácido, acuosoluble y ningún grupo azoico,

20.

B significa un radical bencénico enlazado al puente azoico en posición para al grupo amino,



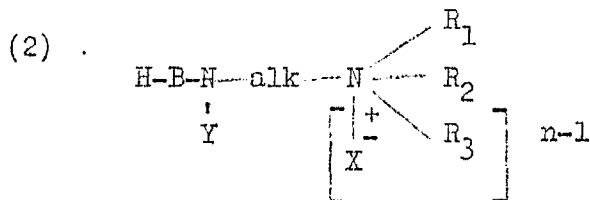
= 38 =

344165

- Y significa un grupo alquílico eventualmente sustituido, en especial un grupo etílico, cianoalquílico, alcoxialquílico, aciloxialquílico o cianalcoxialquílico o una cadena alquilénica, que muestra
5. un radical de éster o de amida terminal enlazado mediante su grupo CO,
- alk significa un grupo alquilénico de peso molecular inferior eventualmente ramificado, de preferencia un grupo propilénico eventualmente acilado o en especial un grupo etilénico,
10. R_1 significa un radical bencénico y R_2 y R_3 significan grupos alquílicos o aralquílicos, en donde R_2 y R_3 pueden formar junto con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico,
15. X significa un anión y \underline{n} significa 1 ó 2, e Y también puede representar un puente alquilénico eventualmente interrumpido por un heteroátomo a la posición orto del grupo amino director de
20. copulación del núcleo B, caracterizado porque
- a) se copula un compuesto diazoico de una amina de la serie aromática o heterocíclica, en especial de una amina de la serie bencénica con un componente de copulación de la fórmula



344165

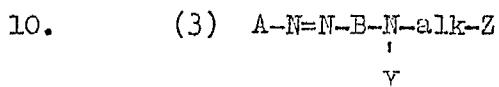


5. en la que

B, Y, alk, X, R₁, R₂ y n tienen la significación indicada,

o

b) se hace reaccionar un colorante azoico de la fórmula



en la que

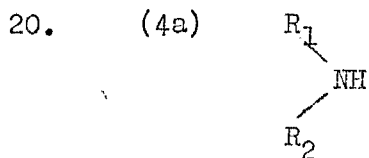
Z significa un átomo desdoblable o un grupo

15. desdoblable, en especial un átomo de halógeno

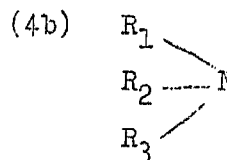
o una agrupación de éster y

alk, Y, A y B tienen la significación arriba indicada,

con una amina secundaria o terciaria de las fórmulas



o



= 40 =

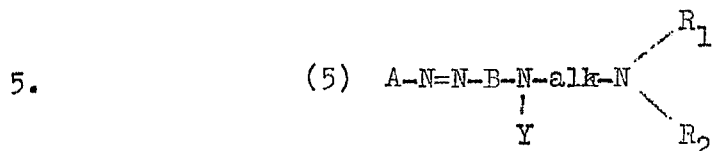


344165

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



en la que

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

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

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como componente de copulación, una N,N-dialquil-N-fenilaminoalquilanilina,

15. cuyos dos núcleos bencénicos no contienen otros sustituyentes o solo donadores de electrones.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque se utiliza como componente diazoico, una amina de la serie bencénica, que muestra por lo menos un sustituyente negativo y a lo sumo 3.

20.

4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como componente diazoico una amina de la serie heterocíclica, en especial un aminonitrotiazol.

= 41 =



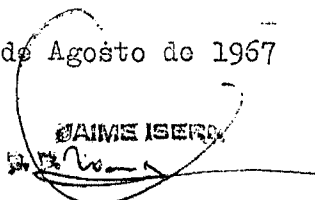
344165

5. Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos básicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 41 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 de Agosto de 1957

p.a.


FARMACIA JOSE RODRIGUEZ