

350745

P.- 37.345

Case 66:267

**Memoria descriptiva**



31 MAR 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de AMERICAN ANILINE PRODUCTS, INC.

entidad / de nacionalidad norteamericana

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

por: "UN METODO DE HACER UN COLORANTE"

(Clase Internacional C09b)

26.3.69.



FUNDAMENTO DEL INVENTO

En los últimos años, la industria de los colorantes ha realizado considerables esfuerzos para encontrar colorantes apropiados para colorear fibras de poliesteres aromáticos. Dichas fibras pueden ser preparadas calentando un glicol de la fórmula  $HO(CH_2)_nOH$ , en que n es un número entero mayor que 1 pero no superior a 10, con ácido isoftálico o tereftálico, o con un derivado formador de ester de los mismos, por ejemplo un ester o un semiester alifático o arílico, un halogenuro de ácido o una sal de amonio o de amina, bajo condiciones a las que se efectúa la policondensación. Tales fibras están disponibles bajo las marcas comerciales "Dacron" y "Terylene", por ejemplo, y han tenido un notable impacto sobre la industria textil.

Los poliesteres son teñidos convenientemente con colorantes dispersados (excluyendo los métodos de tinción con disolvente), por tinción con vehículo, por tinción a presión, y por métodos de termofijación tales como el procedimiento "Thermosol". La técnica de tinción con vehículo ampliamente utilizada comprende la preparación de un baño colorante que contiene aproximadamente 0,5 a 1 g por litro de un agente dispersante y aproximadamente 3 a 5 g por litro de un fosfato tal como fosfato monosódico o fosfato diamónico. El tejido de poliester que ha de ser teñido es añadido entonces al baño colorante. El baño es calentado hasta 50-60°C. y es mantenido a esta temperatura durante aproximadamente 15 minutos. Al baño colorante que contiene el tejido se añaden entonces aproximadamente 3 a 5 g por litro de un vehículo tal como orto-



fenil fenol, y se deja que el tejido absorba el ~~vehículo~~  
durante aproximadamente 15 minutos a 50°C. Se añade en-  
tonces al baño un colorante bien dispersado, y se eleva la  
temperatura hasta cerca del punto de ebullición (96°C) en  
5 un espacio de 30 minutos y se mantiene a esta temperatura  
durante 1,5 a 2 horas. El pH del baño colorante es mante-  
nido a aproximadamente 6,5 a 7,5 por cuidadosa adición de  
ácido acético. El tejido teñido es retirado del baño co-  
lorante y es lavado con jabón y posiblemente con algo de  
10 sosa cáustica muy diluida para eliminar cualquier cantidad  
de vehículo residual desde el tejido teñido.

El procedimiento "Thermosol" que comprende  
la utilización de calor controlado, tal como aire calien-  
te o serpentines calentados, se utiliza también para te-  
15 ñir poliésteres y tejidos mixtos que contienen estas fi-  
bras. En el procedimiento "Thermosol", un colorante disper-  
sado es impregnado en el tejido y después es fijado térmi-  
camente calentado hasta temperaturas de 180 a 220°C duran-  
te 30 a 90 segundos. En el caso de un tejido mezclado,  
20 tal como una mezcla de poliéster y lana, se utilizan tem-  
peraturas ligeramente más bajas, a saber de 180 a 200°C;  
y el tiempo debe ser reducido a 30 segundos. Es deseable  
una baja temperatura a causa del daño potencial para el  
tejido a temperaturas más altas.

25 El tercer método comercialmente importante  
de teñir tejidos de poliéster es el de la tinción a presión.  
Este procedimiento comprende teñir el tejido bajo presión  
en un baño colorante acuoso a una temperatura superior al  
punto de ebullición normal del baño colorante. La tinción  
30 a presión tiene ciertas ventajas sobre otros procedimientos



de tinción; por ejemplo, no se requiere usualmente vehícu-  
lo, y se reduce el tiempo de tinción.

Una característica importante de un colo-  
rante comercialmente satisfactorio para poliésteres se re-  
fiere a la aptitud del colorante para acumular intensidad  
sobre el tejido de forma proporcional a la cantidad de co-  
lorante aplicado al tejido. Un colorante deberá teñir  
también a los poliésteres con poca o ninguna variación de  
matiz, en el caso de una variación en el método de tinción.

Recientemente, se ha dirigido una conside-  
rable atención a colorantes para poliésteres que se prepa-  
ran a partir de un compuesto de copulación de amina ter-  
ciaria que contiene dos grupos hidroxialcohilo que han si-  
do modificados y un componente diazoico apropiado. Tales  
colorantes han probado tener buena afinidad para las fi-  
bras de poliéster bajo ciertas condiciones. Por ejemplo,  
una de tales modificaciones es el derivado diacetoxi de un  
componente de copulación de amina terciaria que contiene  
dos grupos hidroxialcohilo preparado por acilación con clo-  
ruro de acetilo, véase la Patente USA 3.178.405. Infortu-  
nadamente, como el tamaño de la molécula de colorante au-  
menta con un aumento del peso molecular del agente acilan-  
te, la eficacia del colorante como colorante para polies-  
ter disminuye rápidamente. Los agentes esterificadores de  
alto peso molecular perjudican gravemente la aptitud de  
colorantes similares a los de la patente antes mencionada  
para acumular intensidad de matiz en tejidos de poliéster  
proporcionalmente a la cantidad de colorante aplicada al  
tejido. En efecto, la mayor parte de los agentes esteri-  
ficadores alifáticos distintos del cloruro de acetilo pro-



porcionan colorantes que no se acumularán sobre fibras de poliester, independientemente de la cantidad de colorante presente en el baño colorante. Tales colorantes son, des de luego, inapropiados para ser utilizados en máquinas tex tiles, ya que no se pueden obtener tinciones intensas.

La Patente USA 3.268.507 enseña colorantes similares a los de la anterior Patente con la excepción de que los grupos hidroxialcohilo del componente de copulación de amina terciaria sustituido por dihidroalcohilo, son hechos reaccionar con un cloroformiato de alcohol in ferior para formar ésteres de carbonato. Estos colorantes son apropiados para teñir por los métodos de tinción con vehículo y "Thermosol", pero no se acumulan sobre las fibras de poliester cuando son aplicados por el método de tinción a presión; y, consiguientemente, no pueden ser uti lizados en equipos de tinción continua a presión. En efec to, no se conocen colorantes del tipo anterior que produz can buenas tinciones sobre fibras de poliester cuando son aplicados por los tres métodos de tinción comercialmente importantes que se utilizan hoy día.

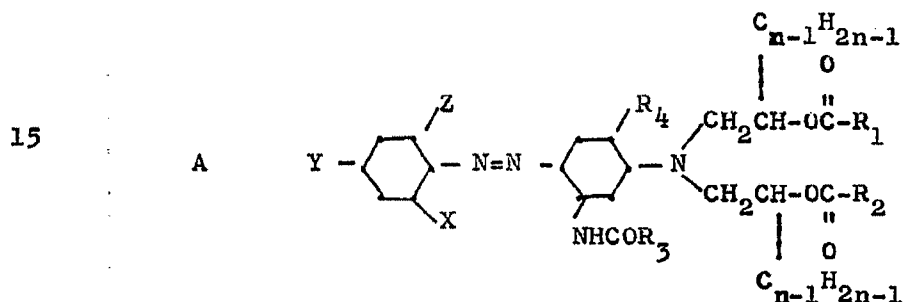
Se ha descubierto una nueva clase de colorantes monoazoicos insolubles en agua, de uso universal, que tienen notable afinidad para las fibras de poliesteres aromáticos y que logran una acumulación sobre tejidos de poliester proporcional a la cantidad de colorante aplicado, independientemente del método de tinción empleado. Los nuevos colorantes son verdaderos colorantes de uso uni versal que producen sustancialmente las mismas características de matiz de tinción sobre fibras de poliester, ya sean aplicados por tinción a presión, por tinción con ve-



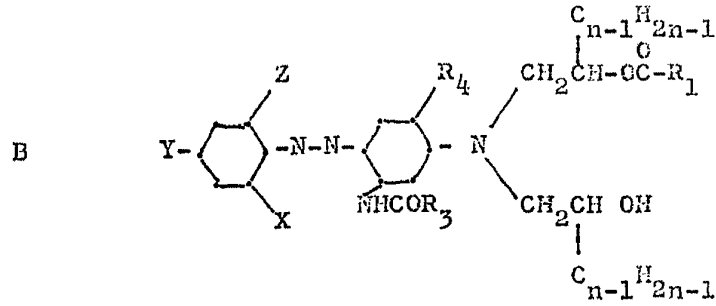
hículo o por la tinción "Thermosol". También tienen buena solidez frente a la luz, excelente sustentividad y excelente solidez frente a la sublimación, y reservan a la lana y al algodón en tejidos mezclados. Además, producen tinciones uniformes por métodos de fijación térmica a temperaturas mas bajas que las que se requieren ordinariamente para colorantes similares.

RESUMEN DEL INVENTO

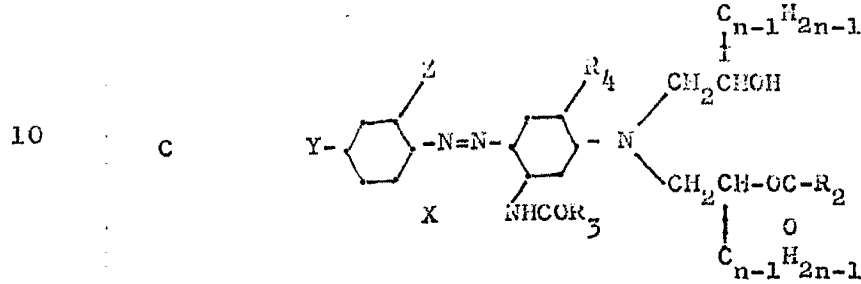
De acuerdo con el presente invento, se crea un colorante que comprende una mezcla compleja de monoésteres y diésteres. La mezcla compleja consiste esencialmente en los componentes:



en que R<sub>1</sub> es fenilo, alcoholo inferior-fenilo, alcoxi inferior-fenilo, clorofenilo o bromofenilo; R<sub>2</sub> es un radical alcoholo inferior que tiene 1 a 4 átomos de carbono o un radical cloro-alcoholo inferior que tiene 1 a 4 átomos de carbono; R<sub>3</sub> es un radical alcoholo inferior que tiene 1 a 3 átomos de carbono; R<sub>4</sub> es H o alcoxi inferior; X es NO<sub>2</sub>, Cl, Br, H, SO<sub>2</sub>-alcoholo inferior, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CONH<sub>2</sub>, COO-alcoholo inferior, CN o CF<sub>3</sub>; Y es NO<sub>2</sub>, CN, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>-alcoholo inferior, o NHCOCH<sub>3</sub>; Z es X o Cl, Br, NO<sub>2</sub> o CN; y n tiene un valor de 1 a 2.



en que  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , X, Y, Z y n tienen los significados antedichos y



en que  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , X, Y, Z y n tienen los significados antedichos. Las proporciones relativas de los componentes A, B y C son tales que el componente B constituye al menos aproximadamente 25% en moles de la mezcla y el componente C constituye no más de aproximadamente 25% en moles de la mezcla.

20

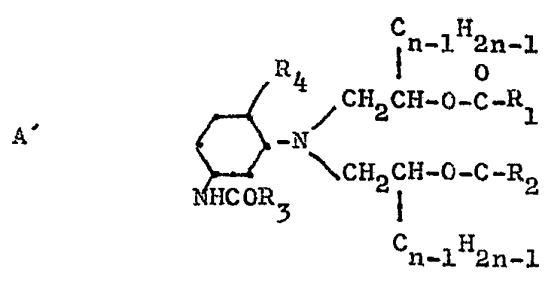
DESCRIPCION DETALLADA

25

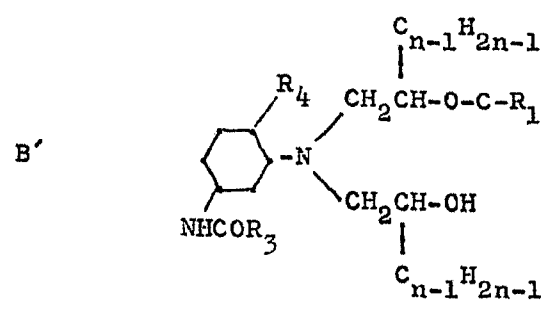
Los colorantes del presente invento se preparan copulando con una arilamina diazotada un componente de copulación que comprende una mezcla compleja de diésteres y monoésteres de una 3-bis(hidroxiálcohol)aminoacetanilida. La mezcla compleja de ésteres consiste esencialmente en los componentes:



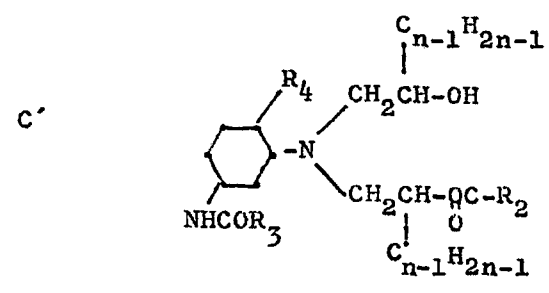
5



10



15



20 en que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $n$  tienen los significados antedichos.

El componente de copulación de mezcla compleja de ésteres es preparado haciendo reaccionar una 3-bis(hidroxiálcohol)aminoacetanilida a la vez con un agente acilante aromático y con un agente acilante alifático con el fin de esterificar los grupos hidroxiálcoholo de la molécula. Ejemplos de agentes acilantes aromáticos apropiados son cloruro de benzoilo, cloruro de orto-clorobenzoilo, cloruro de para-clorobenzoilo, cloruro de anisoilo, cloruro de toluilo, o un derivado de ácido de los mismos,



por ejemplo ácido benzoico. Agentes acilantes alifáticos apropiados son los que tienen de 2 a 5 átomos de carbono, tales como cloruro de acetilo, cloruro de butirilo, cloruro de propionilo, cloruro de cloroacetilo, o un derivado de ácido o anhídrido del mismo, por ejemplo ácido butírico, ácido cloroacético, ácido omega-clorobutírico, o anhídrido butírico. Desde el punto de vista del rendimiento y de la pureza del producto, se prefieren generalmente los halogenuros de acilo.

10 La cantidad de agente acilante aromático hecho reaccionar con la acetanilida sustituida es de aproximadamente 40 a 75% en moles basado en la cantidad teórica requerida para esterificar los grupos hidroxialcohol presentes en la molécula.

15 La cantidad de agentes esterificadores alifáticos empleados es al menos una cantidad que asegura el que no permanezcan grupos bis(hidroxialcohol)-amino sin reaccionar en la mezcla de reacción, y que también asegura que no más de aproximadamente 25% de los componentes de la mezcla compleja de ésteres corresponda a la fórmula C'.

20 Los colorantes del presente invento pueden ser preparados copulando el componente de copulación de ésteres mixtos antes descrito con una arilamina diazotada en un medio acuoso, y recuperando desde este el colorante formado por filtración. Alternativamente, los colorantes pueden ser preparados copulando la 3-bis(hidroxialcohol) aminoacetanilida con una arilamina diazotada y esterificando después de esto el producto azoico de reacción a la vez con un agente esterificador aromático y con uno alifático, en un disolvente inerte tal como monoclorobenceno.



Independientemente del método que se emplee, el análisis cro  
matográfico en capa delgada de los colorantes muestra que  
estos son mezclas complejas. Este método de análisis se-  
para el colorante en sus diversos componentes e implica  
5 preparar en primer lugar una solución al 5% del colorante  
en acetona. 4 microlitros de la solución son aplicados en  
forma de mancha sobre una placa de vidrio, sobre la cual  
se ha colado previamente una capa de 250 micras de gel de  
sílice. Después de secar, la mancha es eluida con una so  
10 lución al 4/1 en volumen de solución de benceno y acetona.  
Según se desplaza la mancha de colorante verticalmente a  
lo largo de la placa, se separan los diversos componentes  
del colorante. Es decir, dependiendo de su solubilidad  
relativa, polaridad, etc. en el líquido de elución, cada  
15 componente se desplazará a una altura diferente de la pla  
ca. Dicho análisis verifica que los colorantes prepara-  
dos de acuerdo con el presente invento son una mezcla com  
pleja que consiste esencialmente en los colorantes desig-  
nados anteriormente por A, B y C con pequeñas cantidades  
20 de ester diarílico y ester dialifático, y posiblemente ves  
tigios de material no esterificado.

Las proporciones relativas de los componen-  
tes A, B y C del colorante derivados de los componentes  
A', B' y C' del copulador de ester mixto, respectivamente,  
25 son bastante críticas si el colorante ha de ser un buen  
colorante de uso universal, es decir un colorante que pue  
da ser aplicado con buenos resultados por métodos de tin-  
ción a presión, tinción con vehículo y termofijación. Se  
ha encontrado que al menos aproximadamente 25%, y preferi  
30 blemente aproximadamente 50% de la mezcla debe correspon-

21 Feb.



der al colorante designado por B, y que no más de aproximadamente 25% de la mezcla deberá corresponder al colorante designado por C. Las mezclas de colorante que contienen menos de aproximadamente 25% de B, o más de aproximadamente 25% de C exhiben una solidez a la luz menos que satisfactoria; y, en algunos casos, no acumulan intensidad sobre tejidos de poliester.

La mezcla compleja de colorantes del presente invento tiene sorprendentemente propiedades de tinción significativamente mejoradas con relación a cualquiera de sus componentes tomados individualmente. Se ha encontrado que el colorante A puro no se acumula bien sobre fibras de poliester y, por lo tanto, es difícil de aplicar por métodos convencionales. El colorante B puro exhibe inferior solidez frente a la luz cuando es comparado con el colorante de mezcla compleja de esteres. Similarmente, el colorante C puro es inferior a la mezcla tanto en la acumulación como en la solidez frente a la luz.

El grado deseado de esterificación y, consiguientemente, la clase de colorantes de ésteres mixtos del presente invento se obtienen regulando la cantidad de agentes acilantes aromáticos y alifáticos que se utilizan para preparar el éster mixto, ya sea antes ya sea después de la reacción de copulación. Tal como se ha indicado anteriormente, al menos aproximadamente 25% de la mezcla deberá corresponder al componente monohidroxi y monoester aromático de fórmula B. Se ha encontrado que esto requiere la esterificación con al menos aproximadamente 40% de la cantidad teórica de agente esterificador aromático, por ejemplo cloruro de benzoilo, basado en el contenido total



de hidroxí de la molécula que ha de ser esterificada. Se ha encontrado también que no más de aproximadamente 25% de la mezcla deberá corresponder a la fórmula C mientras que, al mismo tiempo, no pueden estar presentes sustancialmente grupos bis(hidroxialcohol)amino no esterificados, ya que la presencia de una cantidad sustancial de dicho compuesto no esterificado da como resultado un producto de matiz incorrecto o desteñido que mancha excesivamente al algodón y a la lana, y no es sólido frente a la luz. Se ha encontrado que estas exigencias son satisfechas si el agente esterificador alifático, por ejemplo cloruro de butirilo, está presente en una cantidad al menos aproximadamente de 15% de la cantidad teórica requerida para esterificar el contenido total de hidroxí de la molécula que ha de ser esterificada.

El contenido máximo de agente esterificador alifático empleado depende del procedimiento de esterificación que se utilice para preparar el ester mixto, y también de la cantidad de agente esterificador aromático utilizado. Por ejemplo, el copulador de diester mixto del presente invento puede ser preparado convenientemente haciendo reaccionar una 3-bis-(hidroxialcohol)aminoacetanilida a la vez con un agente esterificador aromático y alifático en la presencia de un disolvente inerte tal como monoclorobenceno. En dicho caso, la 3-bis-(hidroxialcohol)aminoacetanilida es añadida a 2-5 partes en peso de disolvente, y los agentes esterificadores son añadidos a esto a una temperatura de 60 a 120°C. La mezcla de reacción es mantenida a esta temperatura durante 1 a 3 horas después de haberse añadido la totalidad de los agentes es-



terificadores. Se ha encontrado que mediante este método se prepara una mezcla apropiada de ésteres añadiendo primero gota a gota el disolvente que contiene la acetanilida sustituida de 40 a 75% de la cantidad teórica de agente esterificador aromático requerido para esterificar la totalidad de grupos hidroxil presentes. Después de la adición del agente esterificador aromático, se añade el agente esterificador alifático a la mezcla. La cantidad de agente esterificador alifático utilizado varía entre una cantidad tan pequeña como 15% de la cantidad teórica requerida, basada en los grupos hidroxil que han de ser esterificados cuando se utiliza 65% o más de agente aromático, hasta una cantidad tan grande como 40% cuando se utilizan menores cantidades de agente aromático. También, cuando se utiliza un disolvente inerte, se prefiere utilizar los cloruros de acilo como agentes esterificadores ya que estos son reaccionantes más eficaces y más fuertes que sus correspondientes ácidos libres; por ejemplo, el cloruro de butirilo es preferido al ácido butírico.

En un método preferido de preparar el componente de copulación de ésteres mixtos del presente invento no se utiliza disolvente inerte sino que, en lugar de ello, se utiliza el agente esterificador alifático en calidad de disolvente y reaccionante. Este método implica preparar primeramente una mezcla de agentes alifáticos y aromáticos, estando presente el agente alifático en aproximadamente 1 a 2 partes en peso basado en una parte de la 3-bis(hidroxiálcohol) aminoacetanilida, y estando presente el agente aromático en 40 a 75% de la cantidad teórica requerida para esterificar la totalidad de los grupos hidroxiálcohol de la acetanilida



da. A la mezcla de agentes esterificadores se añade entonces la 3-bis(hidroxi)alcoholaminoacetanilida, y la mezcla resultante es hecha reaccionar a 60-100°C durante 1 a 3 horas. La utilización de agente esterificador alifático en cantidades disolventes, y de agente esterificador aromático en al menos aproximadamente 40% de la cantidad teórica requerida para la esterificación total en este método suministra evidentemente más del 100% de la cantidad total requerida de agente esterificador, una situación que no se presenta cuando se utiliza un disolvente inerte.

A pesar de ello, se ha encontrado que éste método produce un apropiado capulador de ésteres mixtos para preparar colorantes útiles del presente invento. El colorante de ésteres mixtos preparado de ésta manera tiene las apropiadas proporciones relativas de constituyentes que se definen anteriormente. Se cree que hay varias razones para esto, pero, desde luego, no se pretende quedar ligado por esta teoría. En primer lugar, se cree que el producto de la reacción en la presencia de dos agentes esterificadores en competencia depende del equilibrio. En segundo lugar, a las elevadas temperaturas de reacción, tiene lugar un cierto grado de transesterificación, desplazando el agente esterificador alifático, de más bajo peso molecular, al éster aromático, más pesado.

Se ha encontrado que se obtienen los mejores resultados con este método desde el punto de vista de preparar una mezcla compleja de ésteres con la apropiada proporción de constituyentes, utilizando un halogenuro de acilo aromático, por ejemplo cloruro de benzoilo, mezclado con un ácido alifático, por ejemplo ácido butírico. El ha



logenuro de ácido es un agente esterificador más eficaz y más fuerte que el ácido alifático y, por lo tanto, reacciona para formar los ésteres más deseados con una velocidad favorable en competencia con el ácido alifático, que es un agente esterificador mucho más débil.

Se ha encontrado también que independientemente de que el ester mixto se prepare en un disolvente o por la técnica de agente esterificador mixto, el producto contiene al menos aproximadamente 10% de componente monohidroxi y monoester alifático (correspondiente a las fórmulas C y C') cuando se utilizan cantidades mayores (de 60%) de agente esterificador aromático, con cantidades mínimas de agente esterificador alifático, o cuando se utiliza un ácido alifático como disolvente. Desde luego, se obtienen mayores cantidades de este compuesto cuando se utilizan mayores cantidades de agente esterificador alifático con menores cantidades de agente esterificador aromático. También en el caso en que se utilizan cantidades máximas de agente esterificador aromático con cantidades mínimas de agente esterificador alifático, el producto de reacción contiene hasta aproximadamente 65% en moles de componente monohidroxi y monoester aromático (correspondiente a las fórmulas B y B'), y aproximadamente 10% de componente monohidroxi y monoester alifático (correspondiente a las fórmulas C y C'). La porción restante de la mezcla corresponde al diester mixto aromático y alifático (correspondiente a las fórmulas A y A'). Desde luego, las proporciones de los diversos productos varían con cantidades variables de agentes esterificadores aromáticos y alifáticos.

Las arilaminas útiles como componentes dia-



21

zóicos de los colorantes de acuerdo con el presente inven  
to pueden ser diazotadas por cualquier medio convencional.  
Por ejemplo, en el caso de la para-nitroanilina, la para-  
nitroanilina es disuelta en HCl diluído. La solución es  
5 congelada hasta 0°C. y se añade suficiente cantidad de ni-  
trito de sodio para diazotar la para-nitroanilina a una  
temperatura inferior a 5°C. En el caso de aminas que son  
diazotadas con mayor dificultad que la para-nitroanilina,  
tales como la 2,4-dinitro-6-bromoanilinas, la amina es  
10 agitada hasta disolverse en ácido sulfúrico concentrado a  
20-25°C y se añade a esto sulfato ácido de nitrosilo por  
debajo de 20 a 25°C para formar el compuesto diazóico que  
es mantenido en solución hasta que se le necesita para la  
reacción de copulación. Cualquier arilamina diazotable  
15 capaz de copularse en un medio ácido puede ser copulada  
con el nuevo copulador de ester mixto del presente inven-  
to.

Es de particular importancia una nueva cla-  
se de colorantes monoazoicos azules creados por el presen-  
20 te invento, que pueden ser preparados copulando el compo-  
nente de copulación de ester mixto designado anteriormen-  
te por A', B' y C' con la 2,4-dinitro-6-bromoanilina dia-  
zotada. Estos colorantes azules pueden ser mezclados con  
componentes apropiados de matización, por ejemplo naranjas,  
25 para preparar colorantes negros.

Los colorantes del presente invento pueden  
ser normalizados o tipificados como una pasta dispersada  
o como un polvo dispersado por cualquiera de las técnicas  
básicas de normalización que han sido conocidas en el ra-  
30 mo desde hace muchos años; por ejemplo por la utilización



de cantidades apropiadas de agentes dispersantes y normalizadores, usualmente junto con pequeñas cantidades de agentes humectantes aniónicos para ayudar a la dispersión.

Las pastas normalizadas son preparadas amasando en húmedo el colorante en equipos convencionales en la presencia del agente dispersante, tal como ligninsulfonato de sodio o alcoholnaftalenosulfonato de sodio. Otros agentes dispersantes comercialmente disponibles y útiles, tales como las sales de sodio de polielectrolitos carboxilados y los naftalenosulfonatos pueden ser utilizados también como dispersantes. La pasta dispersada es diluida o normalizada hasta una concentración normalizada con un diluyente tal como sulfato de sodio o dextrina. El contenido final de color de la pasta acabada oscila entre 10 y 40% en peso de base activa de colorante (color puro).

Los polvos dispersados normalizados son preparados amasando en húmedo el colorante en la presencia de un dispersante, tal como los antes mencionados, en equipos tales como molinos de bolas, amasadores de Werner-Pfleiderer, o un aparato frotador. El material dispersado es secado y pulverizado a tamaño de micras, o es secado por pulverización usualmente en la presencia de un diluyente tal como sulfato de sodio para proporcionar el polvo dispersado. Se puede añadir al producto un agente humectante, tal como cetilsulfato de sodio o un alcoholfenoxipolioxietanol.

El presente invento será ilustrado adicionalmente por los siguientes ejemplos:

EJEMPLO I.

A un matraz de 500 mililitros que contenía 75 g de ácido sulfúrico al 94% se añadieron, a 20-25°C,



52,4g (0,2 moles) de 2,4-dinitro-6-bromoanilina. A la solución resultante se añadieron, gota a gota, 50 g de sulfato ácido de nitrosilo por debajo de 25°. La solución diazónica resultante fué agitada a 20-25°C. y fué conservada para la reacción de copulación.

El copulador de éster mixto fué preparado de la siguiente manera: En un matraz de 500 mililitros se cargaron 50 g de ácido butírico y 29 g de cloruro de benzoilo. La mezcla fué calentada hasta 70°C. y durante 1 hora se añadieron, a 70-75°C., 56,4g (0,2 moles) de 3-bis(hidroxietil)amino-4-etoxiacetanilida. La masa de reacción fué mantenida a 70-75°C durante 2 horas y después fué vertida en un vaso que contenía 600 g de hielo, 600 g de agua, 40 g de HCl al 32%, y 5 g de dispersante.

Al copulador se añadió gota a gota, por debajo de 5°C, la solución diazónica anteriormente preparada de 2,4-dinitro-6-bromoanilina. Después de la adición diazónica, la mezcla fué agitada durante 3 horas y se dejó que la temperatura se elevase hasta la temperatura ambiente. El colorante formado fué filtrado y fué lavado con agua fría hasta quedar libre de ácido. El rendimiento fué de 120 g de colorante.

Las cromatografías en capa delgada mostraron que el colorante era una mezcla de monoésteres y diésteres con vestigios de 3-bis(hidroxietil)-amino-4-etoxiacetanilida presente en la mezcla.

Se preparó una dispersión que contenía 15% del colorante y 35% de dispersante de ligninsulfonato de sodio junto con una pequeña cantidad de glicerina y agua suficiente para hacer que el contenido de sólidos de la



dispersión fuese de 50% en peso. La pasta así preparada fué entonces amasada en húmedo hasta que se dispersó suficientemente el colorante.

#### TINCION DEL POLIESTER

5 Se preparó una solución acuosa de 1% en peso de fosfato monosódico y 2 g de un vehículo fenólico. La solución fué calentada hasta 49°C. y se añadieron a esto 10 g de tejido de poliester Dacron. Se mantuvo esta temperatura durante 10 minutos, y después se añadió al baño 2% en peso de la pasta colorante antes preparada. El  
10 baño colorante resultante fué calentado hasta 98°C. y fué mantenido a esta temperatura durante 90 minutos. El tejido de poliester teñido fué retirado del baño y fué enjabonado ulteriormente para eliminar cualquier cantidad de vehículo residual con una solución al 1% de jabón a aproximadamente 82°C. durante 10 minutos, después fué enjuagado y secado. El tejido teñido era de color azul marino, tenía excelente solidez frente a la sublimación y muy buena solidez frente a la luz, y reservaba bien al algodón y  
15 a la lana. Se repitieron las tinciones con 4% y 8%, con una acumulación proporcional de intensidad de color sobre el tejido.

El tejido de poliéster Dacron fué teñido a presión con concentraciones de colorante de 2,4 y 8% en un  
25 baño colorante que contenía 1% de fosfato monosódico. Las tinciones se efectuaron en un recipiente cerrado a 115,5°C. durante 60 minutos. El tejido teñido tenía el mismo matiz que el tejido teñido por el método de vehículo antes descrito, es decir en azul marino. Las tinciones tenían excelente solidez frente a la sublimación, buena solidez frente a  
30



la luz, reservaban al algodón y a la lana, y acumulaban intensidad de color proporcionalmente con la cantidad del colorante en el baño colorante.

Un tejido de poliéster Dacron fué teñido con el colorante dispersado preparado anteriormente por el procedimiento "Thermosol" a 204°C. en una concentración de 2, 4 y 8%. Las tinciones acumularon intensidad proporcionalmente a la cantidad de colorante aplicado, y tenían sustancialmente las mismas características de matiz y solidez de las tinciones efectuadas por los métodos de tinción en vehículo y de tinción a presión anteriormente citados.

#### EJEMPLO 2.

En un matraz de tres bocas de 500 cm<sup>3</sup> se introdujeron 150g de monoclorobenceno anhidro, 44g de gluconato de sodio y 56,4g de 3-bis(hidroxietyl)-amino-4-etoxiacetanilida. La mezcla fué calentada hasta 60°C y se añadieron gota a gota, a 60-80°C, 39,0g de cloruro de benzoilo, seguido por 11,0g de cloruro de butirilo. La mezcla fué mantenida a 75-80°C durante 2 horas con agitación. Entonces el monoclorobenceno fué destilado con vapor de agua y las fracciones de colas que contenían el copulador de diester mixto fueron vertidas sobre 600g de hielo y 100g de agua que contenía 40g de HCl al 32%.

La 2,4-dinitro-6-bromoanilina diazotada, preparada según el método del ejemplo 1, fué copulada con el diester mixto para formar el colorante. El rendimiento fué de 113 g de colorante puro. El colorante tiñó al tejido de poliéster en un matiz azul marino con propiedades de tinción sustancialmente iguales que las del Ejemplo I.



EJEMPLO III.

Se repitió el método del Ejemplo I con la excepción de que se utilizaron 35,0g de cloruro de para-anisoiilo en lugar del cloruro de benzoilo. El colorante preparado era de matiz ligeramente mas verde que el del Ejemplo II, sustancialmente con las mismas propiedades de solidez y de tinción.

EJEMPLO IV.

Se repitió el método del Ejemplo I, con la excepción de que se utilizaron 37,0g de cloruro de orto-clorobenzoilo en lugar del cloruro de benzoilo. Se preparó un colorante azul marino con sustancialmente las mismas propiedades de solidez y de tinción que el Ejemplo I.

EJEMPLO V.

Se repitió el método del Ejemplo I, con la excepción de que se utilizaron 33g de cloruro de para-metilbenzoilo en lugar del cloruro de benzoilo. Se preparó un colorante azul marino sustancialmente igual al del Ejemplo I.

EJEMPLO VI.

Se repitió el método del Ejemplo II con la excepción de que se utilizaron 54g de 3-bis(hidroxi-til)-amino-4-metoxibutiranilida en lugar de la 3-bis-(hidroxi-til)amino-4-etoxiacetanilida. El colorante preparado era de matiz azul marino y tenía propiedades de solidez y de tinción sustancialmente iguales a las del colorante del Ejemplo II.

EJEMPLO VII.

Se repitió el método del Ejemplo I con la excepción de que se utilizaron 55g de 3-bis(hidroxi-til)



aminoacetanilida en lugar de 3-bis(hidroxietyl)amino-4-eto  
xiacetanilida.

EJEMPLO VIII.

5 Se repitió el método del Ejemplo II con la  
excepción de que se utilizaron 37g de cloruro de benzoilo  
y 16,8g de cloruro de butirilo. El colorante preparado  
teñía a tejidos de poliester con matiz ligeramente más ver  
de que el del Ejemplo II.

EJEMPLO IX.

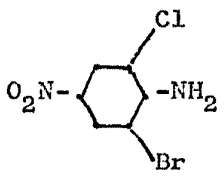
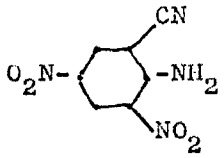
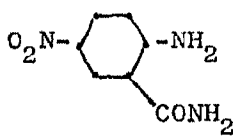
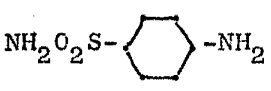
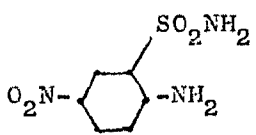
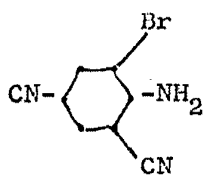
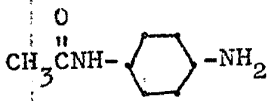
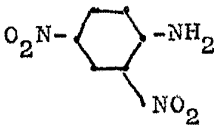
10 Se repitió el método del Ejemplo II con la  
excepción de que se utilizaron 37g de cloruro de benzoilo  
y 15g de cloruro de butirilo. El colorante preparado era  
ligeramente mas rojo que el del Ejemplo II.

EJEMPLO X.

15 Los siguientes colorantes ilustrativos de  
los colorantes del presente invento fueron preparados co-  
pulando las diversas aminas enumeradas diazotadas en una  
manera convencional con el copulador designado.

20	<u>Amina</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Matiz sobre fibras de poliester</u>
		Como el Ejemplo I	Violeta rojizo
25		i d e m	Violeta
		i d e m	Rojo
		i d e m	Rubí



Amina	Componente de copulación	Matiz sobre fibras de poliester
	Como el Ejemplo I	Violeta
	i d e m	Azul marino
	i d e m	Escarlata
	i d e m	Rojo
	i d e m	Violeta
	i d e m	Azul rojizo
	i d e m	Rojo
	i d e m	Azul rojizo



Amina	Componente de copulación	Matiz sobre fibras de poliester
	Como el Ejemplo I	Violeta
	i d e m	Escarlata azulado
	i d e m	Azul rojizo
	i d e m	Azul marino rojizo
	i d e m	Violeta
	Como el Ejemplo VIII Rojo azulado	
	i d e m	Violeta rojizo
	Como el Ejemplo VI	Azul marino



21

Amina	Componente de copulación	Matiz sobre de poliester
-------	--------------------------	-----------------------------



Como el Ejemplo VI

Rojo

5 EJEMPLO XI.

En un matraz de 500 cm<sup>3</sup>, equipado con agitador mecánico, se cargaron 200 g de mono-clorobencenoanhidro, 56,5g de cloruro de benzoilo y 45,0g de ácido monocloroacético. La mezcla fué agitada y calentada hasta 65°C y se añadieron, a 65-70°C, 56,4g de 3-bis(hidroxietyl) amino-4-etoxiacetanilida. La mezcla fué agitada durante 2 horas a 65-70°C y después fué vertida en un vaso que contenía 600 g de agua y 40g de HCl al 32%. Se formaron dos capas líquidas y la capa de monoclorobenceno fué separada de la fase acuosa por decantación. La capa acuosa fué congelada hasta 0°C y se añadieron a esto 52,4g de 2,4-dinitro-6-bromoanilina previamente diazotada según el método del Ejemplo I. El colorante preparado teñía tejidos de poliester en matices azul marino

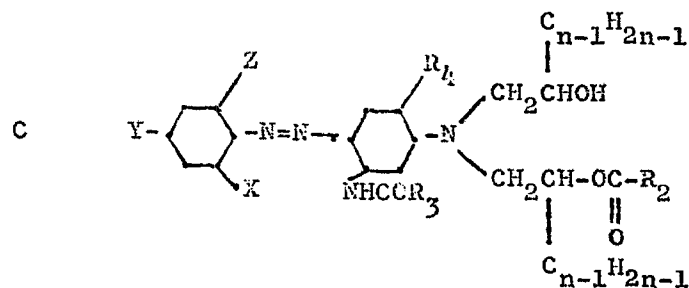
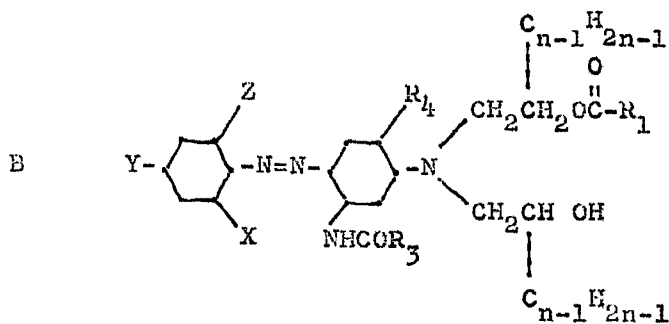
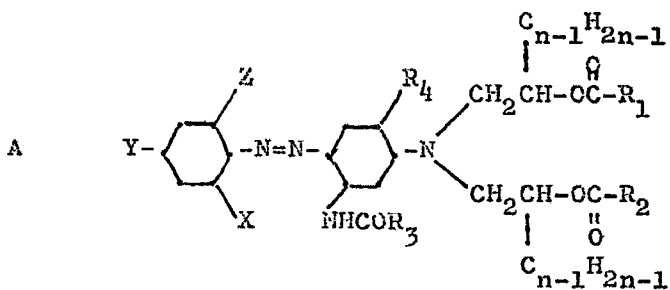
Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 9 de Octubre de 1967, bajo el nº 673.956, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- N O T A -

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

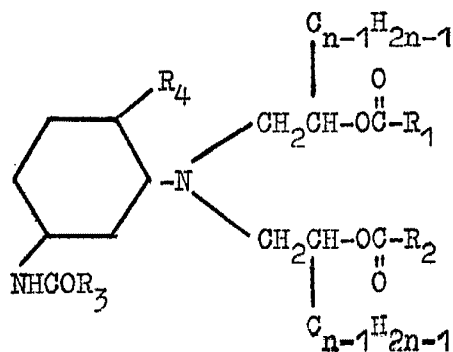
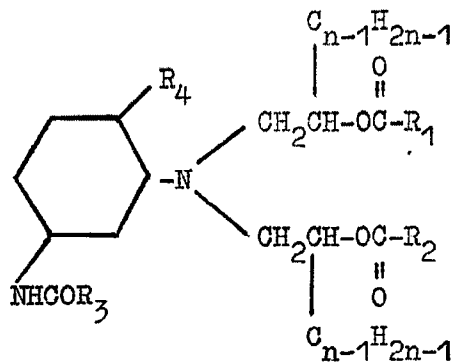
1.- El colorante que comprende una mezcla compleja de ésteres, que consiste esencialmente en los componentes:



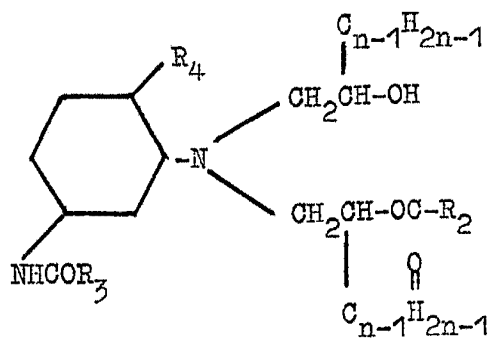
en que  $R_1$  es fenilo, alcoholo inferior-fenilo, alcoxi inferior-fenilo, clorofenilo ó bromofenilo;  $R_2$  es un radical alcoholo inferior que tiene 1 a 4 átomos de carbono o un



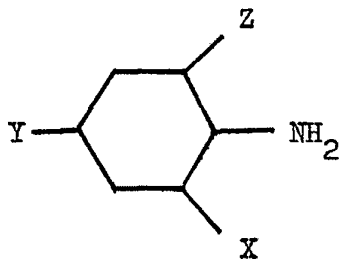
en que  $R_1$  es fenilo, alcoholo inferior-fenilo, alcoxi inferior-fenilo, clorofenilo o bromofenilo;  $R_2$  es un radical alcoholo inferior que tiene 1 a 4 átomos de carbono o un radical cloro-alcoholo inferior que tiene 1 a 4 átomos de carbono;  $R_3$  es un radical alcoholo inferior que tiene 1 a 3 átomos de carbono;  $R_4$  es H o alcoxi inferior; X es  $\text{NO}_2$ , Cl, Br, H,  $\text{SO}_2$ -alcoholo inferior,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{COO}$ -alcoholo inferior, CN o  $\text{CF}_3$ , Y es  $\text{NO}_2$ , CN,  $\text{SO}_2$ -alcoholo inferior, o  $\text{NHCOCH}_3$ ; Z es X o Cl, Br,  $\text{NO}_2$ , o CN; y n tiene un valor de 1-2; constituyendo el componente B al menos aproximadamente 25% en moles de la mezcla, y constituyendo el componente C no más de aproximadamente 25% en moles de la mezcla, comprendiendo dicho método: (a) hacer reaccionar una 3-bis(hidroxi)alcoholo amino acetanilida con agentes esterificadores aromáticos y alifáticos para proporcionar un copulador mixto definido por las fórmulas siguientes en las que los términos tienen los significados dados anteriormente:



26.3.69.



5 correspondiendo los agentes esterificadores a los grupos  $R_1$  y  $R_2$  y empleándose en las proporciones requeridas para dar la mezcla producto antes definida, (b) hacer reaccionar el copulador mixto antes o después de la esterificación con una arilamina diazotada de la siguiente fórmula en la que los términos tienen los significados dados anteriormente:



y separar el colorante producto de la mezcla de reacción.

10 2.- Un método según la reivindicación 1, en que el componente B constituye al menos aproximadamente 50% en moles de la mezcla.

3.- Un método según la reivindicación 1, en que X es  $NO_2$ , Y es  $NO_2$ , Z es Br y n es 1.

4.- Un método de hacer un colorante.

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

16  
26.3.69.

31



Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

31 MAR 1969

P. A.

G.D.S.  
26.3.69.