

CAS CIN 34/E



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C-09 D-06
SUBCLASE B P

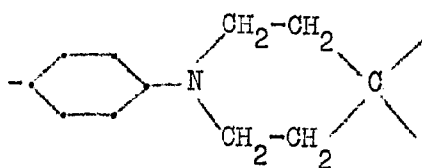
PATENTE **368306**
DE
INVENCIÓN

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta solicitud se refiere a colorantes azoicos que
contienen a lo menos un radical de un componente de copula-
ción de la fórmula



5. en el que el átomo de carbono situado en posición 4 del
anillo azaciclohexánico está unido con un grupo positi-

**POOR
QUALITY**



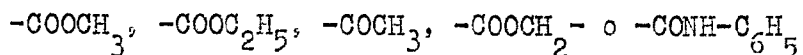
368306

vante, o preferentemente con dos grupos positivamente iguales o diferentes uno de otro, los cuales tienen la capacidad de acidificar un grupo metilénico vecino.

5. Los grupos positivamente con facultad de activar, o sea acidificar, un grupo metilénico vecino tienen, según F. Klages, "Lehrbuch der organischen Chemie", segundo volumen, pág. 116 - 118, Berlín 1964, un efecto +F o efecto de campo positivo. Una reseña de compuestos con grupos metilénicos acidificados se halla en Gould, "Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie", pág. 436, Weinheim 1962.

15. Grupos monovalentes o bivalentes apropiados de acción acidificante son, por ejemplo, los grupos de ciano, carboalcoxilo, carboalquilenoxilo, arilsulfonilo, ariloxycarbonilo o alquilcarbonilo o los grupos de amida carboxílica, eventualmente N-alquilada o N-arilada.

Como ejemplos cabe citar los grupos de las fórmulas:



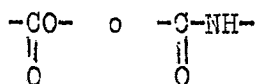
20. Colorantes particularmente preferidos son los de la fórmula



368306

eventualmente substituído;

X₂ e Y₂ significan cada uno un grupo negativo bivalente acidificante, como, por ejemplo, un grupo

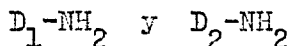


5.

X₁ e Y₁ tienen el mismo significado que antes; y
 Z es un radical orgánico bivalente, en particular un radical de hidrocarburo, interrumpido eventualmente por heteroátomos.

10.

Los radicales diazoicos D₁ y D₂ se derivan principalmente de aminas monocíclicas o bicíclicas de la fórmula



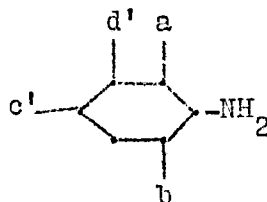
como cualesquiera aminas heterocíclicas diazoables que carezcan de substituyentes hidrosolubilizantes ácidos,

15.

pero especialmente de aminas que presenten un anillo pentagonal heterocíclico con 2 ó 3 heteroátomos (sobre todo un átomo de nitrógeno y uno o dos átomos de azufre, de oxígeno o de nitrógeno como heteroátomos); y de aminobencenos substituídos negativamente, en particular los de la

20.

fórmula



368306



en la que

- a significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquílico o alcoílico o un grupo nitro, ciano, carboalcoílico o alquilsulfónico;
5. b significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, ciano o trifluorometílico;
- c' significa un grupo nitro, ciano, carboalcoílico o alquilsulfónico y
- d' significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo ciano, de éster carboxílico o de amida carboxílica.
- 10.

Como ejemplos cabe mencionar:

- el 2-aminotiazol,
- el 2-amino-5-nitrotiazol,
15. el 2-amino-5-metilsulfonil-tiazol,
- el 2-amino-5-cianotiazol,
- el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,
- el 2-amino-4-metiltiazol,
- el 2-amino-4-feniltiazol,
20. el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,
- la 3-aminopiridina,
- la 3-aminoquinolina,
- el 3-aminopirazol,
25. el 3-amino-1-fenilpirazol,

368306



- el 3-aminoindazol,
- el 3-amino-1,2,4-triazol,
- el 5-(metil-, etil-, fenil- o bencil)-1,2,4-triazol,
- el 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-pirazol,
- 5. el 2-aminobenzotiazol,
- el 2-amino-6-metilbenzotiazol,
- el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- 10. el 2-amino-6-tiocianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- el 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol,
- el 2-amino-(4- o 6-)-metilsulfonilbenzotiazol,
- el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
- 15. el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-4-fenil- o -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,
- 20. el 5-amino-3-metil-isotiazol,
- el 2-amino-4-ciano-pirazol,
- el 2-(4'-nitrofenil)-3-amino-4-cianopirazol,
- la 3- o 4-aminoftalimida,
- el aminobenceno,
- 25. el 1-amino-4-clorobenceno,
- el 1-amino-4-bromobenceno,

368306



- el 1-amino-4-metilbenceno,
- el 1-amino-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-4-cianobenceno,
- el 1-amino-4-metilsulfonilbenceno,
- 5. el 1-amino-4-carboalcoxibenceno,
- el 1-amino-2,3- o -2,4-diclorobenceno,
- el 1-amino-2,4-dibromobenceno,
- el 1-amino-2-metil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,
- 10. el 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
- 15. el 1-amino-2-bromo-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-metilsulfonilbenceno,
- el 1-amino-2-metilsulfonil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,
- 20. el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
- el 1-amino-2,4-dicianobenceno,
- el 1-amino-2-ciano-4-metilsulfonilbenceno,
- el 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
- 25. el 1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno,
- el éster ciclohexílico de ácido 4-aminobenzoico,

368306



- el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno
y en particular
el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
además de las amidas de ácido 1-aminobencen-2-, -3- o
-4-sulfónico, como la
5. N-metilamida,
N,N-dimetilamida o
N,N-dietilamida;
la 1-amino-2,3- o -2,4-dibromo-antraquinona,
10. la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-2-amino-
naftalin-6-sulfónico,
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-1-amino-
bencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
la amida de ácido N-isopropil-1-aminobencen-2-, -3- o
-4-sulfónico,
15. la amida de ácido N,gamma-metoxipropil-1-aminobencen-
2-, -3- o -4-sulfónico,
la amida de ácido N,N-bis-(beta-hidroxietil)-1-amino-
bencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
20. la amida de ácido 1-amino-4-clorobenceno-2-sulfónico,
y los derivados N-sustituídos
sulfamato de 2-, 3- o 4-aminofenilo,
sulfamato de 2-amino-4-, -5- o -6-metilfenilo,
sulfamato de 2-amino-5-metoxi-fenilo,
25. sulfamato de 3-amino-6-clorofenilo,

360306



5. sulfamato de 3-amino-2,6-diclorofenilo,
sulfamato de 4-amino-2- o -3-metoxifenilo,
sulfamato de N,N-dimetil-2-aminofenilo,
sulfamato de N,N-di-n-butyl-2-aminofenilo,
sulfamato de N,N-dimetil-2-amino-4-clorofenilo,
sulfamato de N,n-propil-3-aminofenilo,
sulfamato de N,N-di-n-butyl-3-aminofenilo,
N-sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-morfolina,
sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-piperidina,
10. sulfamato de N-ciclohexil-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de N-(N-metilanilin)-O-(3-aminofenilo),
sulfamato de N,N-dietil-3-amino-6-metilfenilo,
sulfonato de N-etilenimin-O-(4-aminofenilo),
sulfamato de N,N-dimetil-4-aminofenilo,
15. sulfonato de O-(n-propil)-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de O,beta-cloroetil-O-(2-aminofenilo),
sulfonato de O-bencil-O-(3-aminofenilo) y
sulfonato de O-etil-O-(4-amino-2,6-dimetil-fenilo).

20. 4-aminoazobencenos que pueden emplearse como componentes diazoicos son, por ejemplo:

- 4-aminoazobenceno,
3,2'-dimetil-4-aminoazobenceno,
2-metil-5-metoxi-4-aminoazobenceno,
4-amino-2-nitroazobenceno,
25. 4-amino-3-nitroazobenceno,



362306

- 2,5-dimetoxi-4-aminoazobenceno,
4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
2-metil-4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
3,6,4'-trimetoxi-4-aminoazobenceno.
5. 4'-cloro-4-aminoazobenceno,
2'- o 3'-cloro-4-aminoazobenceno,
3-nitro-4-amino-2',4'-dicloroazobenceno y
amida de ácido 4-aminoazobencen-4'-sulfónico.

10. En lugar de los componentes diazoicos que se han mencionado antes, exentos de grupos ionógenos hidrosolubilizantes, pueden emplearse también los que contienen grupos fibrorreactivos, como, por ejemplo;

- radicales s-triacinílicos que lleven en el anillo triacínico uno o dos átomos de cloro o de bromo,
- 15. - radicales pirimidínicos que lleven en el anillo pirimidínico uno o dos átomos de cloro o uno o dos grupos de arilsulfonilo o alcansulfonilo,
- grupos mono- o bis-(gamma-halogen-beta-hidroxiopropil)-amínicos,
- 20. - radicales beta-halogenetilsulfamílicos,
- grupos beta-halogenetoxílicos,
- grupos beta-halogenetilmercápticos,
- grupos 2-cloro-benzotiazolil-6-azoicos,



368306

- grupos 2-clorobenzotiazolil-6-aminicos,
- radicales gamma-halogen-beta-hidroxi-pro pilsulfamílicos,
- grupos cloroacetilamínicos,
- 5. - grupos alfa,beta-dibromopropionílicos,
- grupos vinilsulfonílicos y
- grupos 2,3-epoxipropílicos.

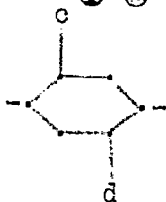
Componentes diazoicos fibrorreactivos apropiados son, por ejemplo:

- 10. la N,beta-cloroetil-3-cloro-4-amino-bencensulfamida (clorhidrato),
la N,beta-cloroetil-4-aminobencen-sulfamida (clorhidrato),
la 3-bromo-4-amino-omega-cloroacetofenona,
- 15. la N,gamma-cloro-beta-hidroxi-propil-4-aminobencen-sulfamida
la N,beta-cloroetil-1-amino-4-naftilsulfonamida,
la N,beta-cloroetil-1-amino-3,5-dicloro-bencensulfamida y
- 20. la 4-(gamma-cloro-beta-hidroxi-propoxi)-anilina.

Los grupos A_1 y A_2 son preferentemente radicales de la fórmula



368306



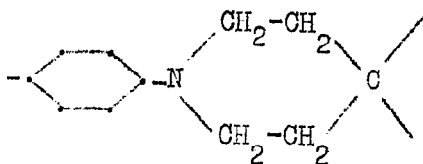
en la que

5. c y d son átomos de hidrógeno o radicales de metilo, etilo, metoxilo, etoxilo, feniltio o fenoxilo.

- El grupo c está preferentemente ligado en posición orto respecto al grupo azoico y, complementariamente con los grupos indicados antes, puede significar también un
10. átomo de cloro o de bromo, un grupo trifluorometílico, un grupo alquilsulfonílico (preferentemente, metilsulfonílico) y un grupo acilamínico (eventualmente alquilado en el átomo de nitrógeno y, preferentemente, metilado) en el que el radical acílico es el radical de un ácido monocarboxílico
15. orgánico, de un ácido monosulfónico orgánico (como el ácido metan-, etan- o p-toluen-monosulfónico) o de un monoéster o una monoamida de ácido carbónico (como fenoxicarbonilo, metoxicarbonilo y aminocarbonilo).

- Los nuevos colorantes azoicos que contienen a lo
20. menos un radical de un componente de copulación de la fórmula

368306



5. se obtienen por condensación o por copulación, en cuyo caso se puede cuaternizar eventualmente el colorante azoico resultante cuando éste presenta átomos de nitrógeno cuaternizables, especialmente en los radicales diazoicos.

Preparación por condensación

10. La preparación por condensación de éster malónico se realiza haciendo reaccionar un colorante que presenta a lo menos un grupo N,N-bis-(beta-halogenetil)-amínico, N,N-bis-(beta-arilsulfoniloxietil)-amínico o N,N-bis-(beta-alquilsulfoniletal)-amínico, y en particular a lo menos un grupo N,N-bis-(beta-cloroetil)-amínico, con un compuesto que contenga a lo menos un grupo metilénico ácido.

15. Colorantes con un grupo terminal N,N-bis-[beta-(halogen- y/o alquil- o aril-sulfoniloxi)-etil]-amínico aptos como materias de partida para la condensación se obtienen copulando los respectivos componentes de copulación con los componentes diazoicos que se han mencionado antes;
20. por ejemplo, copulando N,N-bis-(beta-cloroetil)-anilina con los compuestos diazónicos de 2,6-dicloro-4-nitroanilina



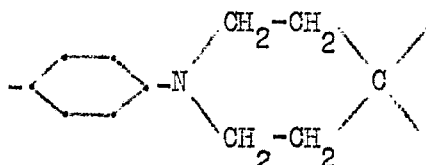
363306

o 5- o 6-nitro-2-aminobenzotiazol.

Compuestos apropiados para la condensación de éster malónico son, por ejemplo:

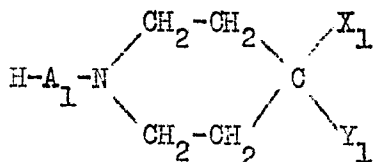
5. el éster dietílico de ácido malónico,
el éster dimetílico de ácido malónico,
el éster dibutílico secundario de ácido malónico,
el éster dibutílico terciario de ácido malónico,
la monoamida de éster monoetílico de ácido malónico,
el éster etílico de ácido acetoacético,
10. la amida de ácido acetoacético,
la dietilamida de ácido acetoacético,
la N-fenilamida de ácido acetoacético,
el ácido barbitúrico,
el ácido meldrómico,
15. la indandiona-(1,3),
la dinedona,
el dinitrilo de ácido malónico,
el éster metílico de ácido cianoacético,
el éster etílico de ácido cianoacético,
20. el éster butílico de ácido cianoacético,
el éster isobutílico de ácido cianoacético,
la cianoacetamida,
la cianoacetometilamida,
la cianoacetofenilamida,
25. la cianoacetodimetilamida,

368306



5. en la que el átomo de carbono situado en la posición 4 del anillo ciclohexánico está ligado con dos grupos positivamente, iguales o diferentes uno de otro, que son capaces de acidificar un grupo metilénico vecino, con un compuesto diazoico de una de las aminas D_1-NH_2 o D_2-NH_2 que se han reseñado antes.

10. Componentes de copulación apropiados son, por ejemplo, los de la fórmula



15. en la que
- A_1 es un radical p-fenilénico;
 - X_1 es un grupo acidificante negativo monovalente;
 - y
 - Y_1 es un átomo de hidrógeno o, preferentemente, un grupo acidificante negativo monovalente,
20. como:
- la 4-ciano-4-carboetoxi-N-fenil-piperidina,



368306

- la 4-ciano-4-carboetoxi-N-fenil-piperidina,
- la 4,4-dicarboetoxi-N-fenil-piperidina,
- la 4-amino-4-carboetoxi-N-fenil-piperidina,
- la 4,4-diciano-N-fenil-piperidina,
- 5. la 4-amino-4-ciano-N-fenil-piperidina y
- la 4-ciano-4-carboetoxi-N,m-tolil-piperidina.

- Otros componentes de copulación de esta índole pueden obtenerse por condensación de los compuestos metileno-activos indicados antes con bis-(beta-halogenetil-, beta-
10. alquilsulfoniloxietil- o beta-arilsulfoniloxietil-)-
anilinas substituidas; estos últimos compuestos se obtienen si se tratan las respectivas bis-(p-hidroxietyl)-anilinas son agentes clorantes (como, por ejemplo, oxidloruro de fósforo o cloruro de tionilo) o con agentes sulfonantes (como
15. bromuro de p-tosilo, cloruro de p-bencensulfonilo o cloruro de metansulfonilo). Bis-hidroxietyl-anilinas apropiadas son, por ejemplo:

- la N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-3-acetilamino-anilina,
- la N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-5-metoxi-anilina,
- 20. la N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-3,5-dimetoxi-anilina,
- la N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-3,5-dimetilanilina,
- la N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-3-cloroanilina,
- la N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-3-trifluorometilanilina
- y
- 25. la N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-3-metil-6-metoxianilina.

368306



- También puede convertirse un componente de copulación en otro; por ejemplo, a partir de 4-ciano-4-carboetoxi-N-fenilpiperidina puede obtenerse, por saponificación del grupo nitrílico en ácido sulfúrico concentrado, la
5. 4-carboamido-4-carboetoxi-N-fenil-piperidina.

La diazoación se realiza de manera ya conocida; por ejemplo, en solución acuosa de ácido mineral, con sales alcalinas del ácido nítrico, o en ácido sulfúrico concentrado, con ácido nitrosil-sulfúrico.

10. La copulación puede realizarse igualmente de manera ya conocida; por ejemplo, en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o de sustancias amortiguadoras o catalizadoras semejantes que modifiquen la rapidez de copulación, como por ejemplo piridina o,
15. respectivamente, sus sales.

Efectuada la reacción de copulación, los colorantes no cuaternizados que se han formado pueden separarse de la mezcla de copulación, por ejemplo mediante filtración, porque son prácticamente insolubles en agua.

20. En lugar de un componente diazoico homogéneo, puede emplearse también una mezcla de dos o más de los componentes diazoicos según este invento; y en lugar de un componente de copulación homogéneo, una mezcla de dos o más de los componentes de copulación según este invento.

368306



5. Cuando los radicales D_1 y/o D_2 de los componentes diazoicos contienen átomos de nitrógeno cuaternizables, como ocurre, por ejemplo, en las aminas heterocíclicas citadas antes de las fórmulas D_1-NH_2 y D_2-NH_2 , los colorantes pueden cuaternizarse, lo cual se efectúa preferentemente como última etapa.

10. La cuaternización se efectúa por tratamiento con ésteres de ácidos minerales fuertes o de ácidos sulfónicos orgánicos, como, por ejemplo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, haluros de alquilo (como el cloruro, el bromuro o el yoduro de metilo), haluros de aralquilo (como el cloruro de bencilo), ésteres de ácidos alcansulfónicos de peso molecular bajo, como el éster metílico de ácidos metan-, etan- o butan- sulfónico, y los ésteres alquílicos de ácido (4-metil-, 4-cloro- o 3- o 4-nitro)-bencensulfónico que en calidad de aniones forman aniones de halógeno, de semiéster sulfúrico, de ácido alcansulfónico o de ácido bencensulfónico, de preferencia con calentamiento y en disolventes orgánicos indiferentes, por ejemplo xileno, tetracloruro de carbono, o-diclorobenceno y nitrobenceno. Pero también pueden emplearse disolventes como el anhídrido acético, la dimetilformamida, el acetónitrilo o el sulfóxido de dimetilo. Los colorantes cuaternizados contienen como anión Y^- de preferencia el radical de un ácido fuerte, como el del ácido sulfúrico o de

15.

20.

25.



368306

su semiéster, o un ión de halógeno; pero también pueden emplearse en forma de sales dobles (por ejemplo, con cloruro de zinc) o en forma de bases libres,

- Los colorantes que se han descrito antes no contienen por lo general grupos hidrosolubilizantes ácidos en particular grupos de ácido sulfónico, y por lo tanto son insolubles o difícilmente solubles en agua. En cambio, cuando contienen átomos de nitrógeno cuaternizados, son solubles en agua.
- 5.
10. Los nuevos colorantes, sus mezclas entre sí y sus mezclas con otros colorantes azoicos tienen excelente aptitud para teñir y estampar las fibras sintéticas, como por ejemplo las fibras de acrílo o acrilonitrilo, las fibras de poliacrilonitrilo y los polímeros mixtos de acrilonitrilo y otros compuestos de vinilo, como ésteres acrílicos, amidas acrílicas, vinilpiridina, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, polímeros mixtos de dicianoetileno y acetato de vinilo y asimismo polímeros mixtos en bloque de acrilonitrilo, fibras de poliuretanos, poliolefinas, triacetato y 2 1/2 acetato de celulosa, poliamidas (como nilón 6, nilón 6,6 o nilón 12) y, en particular, fibras de poliésteres aromáticos, como los de ácido tereftálico y etilenglicol o 1,4-dimetilolciclohexano, y polímeros mixtos de ácido tereftálico e isoftálico y etilenglicol.
- 15.
- 20.

360306



- un preparado tintóreo que contenga un dispersante y el colorante finamente dividido, en tal forma que, al diluir con agua el preparado tintóreo, se origine una dispersión fina. Tales preparados tintóreos pueden obtenerse de manera conocida; por ejemplo, mediante reprecipitación del colorante en ácido sulfúrico y molturación con lejía residual sulfítica de la suspensión así obtenida, y en ocasiones también mediante molturación del colorante en dispositivos molturadores de gran eficacia, en forma seca o húmeda y con adición o sin adición de dispersantes durante la molienda.
- 5.
- 10.

- Los nuevos colorantes insolubles en agua, gracias a su solidez a los álcalis, se prestan particularmente para teñir por el procedimiento llamado "de la termofijación", según el cual el género que se ha de teñir se impregna, preferentemente a temperatura de 60° C a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante que contiene de conveniencia 1 a 50 % de urea y un espesante (en particular, alginato sódico) y se exprime como de ordinario. Conviene exprimir de modo que el género impregnado retenga líquido tintóreo en proporción del 50 al 100 % del peso inicial del género.
- 215.
- 20.

Para la fijación del colorante, el género así impregnado se calienta (de conveniencia después de secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente) a temperaturas superiores a 100°, por ejemplo entre 180 y 220°.

368306



- A causa de la gran solidez a la sublimación que tienen los nuevos colorantes insolubles en agua, los géneros textiles teñidos con ellos se prestan también para un acabado ulterior "permanent press" por medio de resinas termoendurecibles, las cuales se aplican al género junto con endurecedores latentes, después de la tinción, y se endurecen térmicamente en moldes apropiados.
- 5.

- Particular interés tiene el procedimiento de la termofijación, que acaba de exponerse, para teñir tejidos mixtos a base de fibras de poliéster y fibras de celulosa, en especial algodón. En este caso, el líquido de impregnación contiene, además de los colorantes según este invento, dispersos, también colorantes apropiados para teñir el algodón, en particular colorantes de tina o colorantes reactivos, es decir, colorantes que son fijables a las fibras de celulosa con formación de un enlace químico, o sea, por ejemplo, colorantes que contengan un radical clorotriacínico o clorodiacínico. En el último caso resulta conveniente agregar a la solución de fulardeo un agente aceptor de ácido (por ejemplo, un carbonato alcalino, un fosfato alcalino, un borato alcalino o un perborato alcalino, o respectivamente sus mezclas). Cuando se emplean colorantes de tina, es necesario, después del tratamiento térmico, un tratamiento del tejido fulardeado que se realiza con una solución alcalinoacuosa de uno de los agentes de reducción usuales en la tintorería de tina. Las tinturas
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



368306

obtenidas se someten de conveniencia a un tratamiento final, por ejemplo mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

5. Gracias a su buena reserva para la lana, los colorantes insolubles en agua de este invento se prestan también admirablemente para teñir tejidos mixtos de fibras de poliéster y lana.

10. Estos colorantes insolubles en agua pueden aplicarse también por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una tinta de estampar que, además de los agentes auxiliares usuales en la estampación (como humectantes y espesantes), contiene el colorante finamente disperso eventualmente en mezcla con uno de los colorantes para algodón que se han mencionado antes y eventualmente en presencia de urea y/o de un agente aceptor de ácido.

15. Por otra parte, los colorantes pueden emplearse también para teñir y estampar en forma de soluciones en medios orgánicos; por ejemplo, en una mezcla de 90 % de percloroetileno y 10 % de dimetilacetamida, para fulardear tejido de poliéster o de nilón.

20. Los nuevos colorantes cuaternizados solubles en agua, o las respectivas sales de los colorantes, sirven para teñir y estampar las más diversas fibras totalmente



368306

- sintéticas, como por ejemplo las fibras de cloruro de polivinilo, de poliamida, de poliuretano y, en particular, de poliacrilo. Los colorantes cuaternizados solubles en agua son por lo general poco sensibles a los electrólitos y
5. muestran en parte solubilidad marcadamente buena en el agua o en los disolventes polares. La tinción con los colorantes cuaternizados solubles en agua se efectúa por lo general en medio acuosa, neutro o ácido, a temperatura de ebullición y con presión atmosférica o en recipiente cerrado,
10. a temperatura elevada y con presión elevada. Pueden agregarse los agentes igualadores corrientes en el comercio.

- Los nuevos colorantes se prestan además para la tinción en la masa de productos de polimerización del acrilonitrilo, de poliolefinas y también de otras masas plásticas, así como para la tinción de colores al óleo y barnices.
15. Con los colorantes insolubles en agua fibrorreactivos se emplea, especialmente en la tinción de nilón o de fibras modificadas básicamente de poliéster, de acílicas acílicas o polipropilénicas, un agente aceptor de ácido (por ejemplo, un carbonato, fosfato, borato, o perborato alcalino o mezclas respectivas) para fijar el colorante durante
20. la tinción o después de ella.

En los ejemplos que siguen, en tanto no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

369306



Prescripción 1

5. Se disuelven 4,6 partes de sodio en 200 partes de etanol absoluto y se trata a gotas con 22,6 partes de éster etílico de ácido cianoacético la solución de alcohol sódico originada. A continuación se añaden 21,8 partes de N,N-bis-(beta-cloroetil)-anilina. Se hierve la mezcla en reflujo durante 12 horas, se separa con filtración el cloruro sódico precipitado y se elimina por destilación la mayor parte del alcohol. Se enfría el residuo y se le trata con agua. Luego se extrae con éter el aceite segregado,
10. se le seca sobre sulfato sódico, se le concentra y se le destila en vacío. En la destilación pasa al principio éster cianoacético sobrante y luego 14 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-fenilpiperidina (punto de ebullición: 196 a 198^o/2-3 mm de Hg).
15. De manera análoga se obtuvieron, con empleo de 24,8 partes de N,N-bis-(beta-cloroetil)-o-metoxi-anilina, 12 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-(o-metoxifenil)-piperidina (punto de ebullición : 190^o/2 mm de Hg).

Prescripción 2

20. Se disolvieron 4,6 partes de sodio en 200 partes de alcohol metílico absoluto. La solución de alcoholato sódico resultante se trató a gotas con 19,3 partes de éster

368306



- metílico de ácido cianoacético y a continuación se agregaron 21,8 partes de N,N-bis-(beta-cloroetil)-anilina. Se hirvió la mezcla en reflujo por 12 horas, se separó por filtración el cloruro sódico precipitado y se eliminó por destilación la mayor parte del alcohol. Se enfrió el residuo se le diluyó con agua, se extrajo con éter el aceite segregado y se le secó sobre sulfato sódico. Luego se evaporó el disolvente y se destiló el residuo en vacío. Pasó primeramente éster cianoacético sobrante y a continuación pasaron 12 partes de 4-ciano-4-carbo-metoxi-N-fenilpiperidina, que se recristalizó en metanol diluido. Punto de fusión: 77-78°.

- De manera análoga se obtuvieron, con empleo de 10,8 partes de N,N-bis-(beta-cloroetil)-o-metoxi-anilina, 14 partes de 4-ciano-4-carbonetoxi-N-(o-metoxi-fenil)-piperidina (punto de ebullición: 205-207°/2 mm de Hg; punto de fusión: 61°).

Prescripción 3

- Se disuelven 4,6 partes de sodio metálico con 200 partes de alcohol etílico absoluto. A la solución de alcoholato sódico resultante se añaden a gotas 32 partes de éster dietílico de ácido malónico. A continuación se agregan 21,8 partes de N,N-bis-(beta-cloroetil)-anilina.

368306



5. Se hierve la mezcla en reflujo por 14 horas, se elimina por filtración el cloruro sódico precipitado y se destilaba la mayor parte del alcohol. Se enfría el residuo, se le trata con agua, se extrae con éter el aceite segregado y se seca sobre sulfato sódico el extracto etéreo. Se elimina el disolvente por destilación y se destila en vacío el aceite que queda. Pasa primeramente malonato de dietilo sobrante y a continuación pasan 11 partes de 4,4-dicarboetoxi-N-fenilpiperidina.

10. Prescripción 4

15. Se disuelven 18,0 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-fenilpiperidina en 72 partes de ácido sulfúrico concentrado y se mantiene la solución a la temperatura ambiente por 8 horas. A continuación se vierte la solución en agua helada y se la alcaliniza con carbonato sódico. Después de filtrar, se obtiene un residuo que, una vez cristalizado en agua, da 12 partes de 4-carbonamido-4-carboetoxi-N-fenilpiperidina, con punto de ebullición de 111-112°.

Prescripción 5

20. Se disuelven 4,6 partes de sodio en 200 partes de alcohol etílico absoluto y a la solución de alcoholato sódico resultante se añaden a gotas 13,2 partes de malodinitrilo. A continuación se agregan 21,8 partes de N,N-bis-

368306



- (beta-cloroetil)-anilina. Se calienta la mezcla en reflujo por 12 horas, se separa por filtración el cloruro sódico precipitado y se elimina por destilación la mayor parte del alcohol. Se enfría el residuo y se le trata con agua. Luego se extrae con éter el aceite segregado y se seca el extracto etéreo sobre sulfato sódico. Después de evaporar el disolvente, se destila el residuo en vacío. Pasa primeramente malodinitrilo sobrante y a continuación se obtienen 10,0 partes de 4,4-diciano-N-fenilpiperidina (195 a 200°/1 mm de Hg).

- La 4,4-diciano-N-fenilpiperidina destilada contenía una pequeña cantidad de la amida respectiva, o sea la 4-carbonamido-4-ciano-N-piperidina, la cual se separó por filtración y se recristalizó en benceno (punto de fusión: 167 a 168°).

Prescripción 6

- Se disuelven 4,6 partes de sodio metálico en 200 partes de alcohol etílico absoluto y la solución de alcoholato sódico resultante se trata a gotas con 22,6 partes de éster etílico de ácido cianoacético. A continuación se agregan 23,2 partes de N,N-bis-(beta-cloroetil)-m-toluidina. Se calienta la mezcla en reflujo por 12 horas, se elimina por filtración el cloruro sódico precipitado y se evapora la mayor parte del alcohol, luego se enfría el

360306



residuo y se le trata con agua. Se extrae con éter el aceite segregado, se seca el extracto etéreo sobre sulfato sódico, y después de evaporar el disolvente, se destila en vacío el aceite que queda. Pasa primeramente éster cianoacético sobrante y luego pasan 14 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-m-tolilpiperidina (punto de ebullición: 195 a 200°/2 mm de Hg). Después de recristalización en etanol diluido, el producto tiene un punto de fusión de 51-52°.

10. De manera análoga se prepararon las fenilpiperidinas indicadas en la columna 3 de la tabla que sigue, con los componentes de partida expuestos en las columnas 1 y 2, cuando no se advierte otra cosa.

362306



	1	2	3
	beta,beta'-dicloro-dietil-m-toluidina	éster metílico de ácido dicianoacético	4-carbometoxi-4-ciano-1-(3-tolil)-piperidina, de punto de ebullición 195-200°/1-2 mm de Hg
5.	Se disolvió 4-carbometoxi-4-ciano-1-fenilpiperidina en un exceso de ácido sulfúrico concentrado y se dejó reposar la solución por 16 horas a la temperatura ambiente; luego se la virtió en agua helada, se la alcalinizó y se recristalizó en agua la 4-carbamoil-4-carbometoxi-1-fenil-piperidina segregada; punto de fusión: 142-143°		
	beta,beta'-dicloro-dietil-anilina	acetoacetanilida	4-acetil-4-fenilcarbamoil-1-fenilpiperidina, de punto de fusión 151-152°
	"	éster etílico de ácido acetoacético	4-acetil-4-carboetoxi-1-fenil-piperidina, de punto de ebullición 205-210°/3 mm de Hg
10.	Se calienta en autoclave a 180° C, durante 13 horas, 4-acetil-4-carboetoxi-1-fenilpiperidina con un exceso de dietilamina; se obtiene 4-acetil-4-(N,N-dietilcarbamoil)-1-fenilpiperidina, de punto de ebullición 185°/1 mm de Hg		
	beta,beta'-dicloro-dietilanilina	fenilsulfonilacetnitrilo	4-ciano-4-fenilsulfonil-1-fenil-piperidina, de punto de fusión 161-163°
	"	cianoacetanilida	4-ciano-4-fenilcarbamoil-1-fenil-piperidina, de punto de fusión 179-180°
15.	N,N-bis-(beta-cloroetil)-N'-acetil-m-fenilendiamina	éster etílico de ácido cianoacético	4-ciano-4-carboetoxi-1-(3-acetilaminofenil)-piperidina, de punto de fusión 140-141°
	"	éster metílico de ácido cianoacético	4-ciano-4-carbometoxi-1-(3-acetilaminofenil)-piperidina, de punto de fusión 153-155°



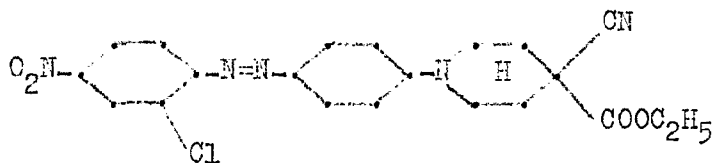
368306

1	2	3
10	se calentaron en autoclave de acero, a 180° y durante 8 a 10 horas, 4-carboetoxi-4-ciano-1-fenilpiperidina y una cantidad equivalente (respecto a los grupos carboetoxilicos); después de la elaboración final, se obtuvo 1,2-bis-(1-fenil-4-ciano-4-carboxamido)-etano, de punto de fusión 252-253°	
11	beta,beta'-diclo-rodietil-m-toluidi-na	malonitrilo 4,4-diciano-1-m-toluidil-piperidina, de punto de ebullición 210-215°/3 mm de Hg

Ejemplo 1

5. Se diazcan a la temperatura ambiente 2,16 partes de 2-cloro-4-nitroanilina con una mezcla de 20 volúmenes de ácido sulfúrico concentrado y 1 parte de nitrito sódico. Se destruye con urea el exceso de ácido nítrico y se filtra la mezcla reaccional. La solución obtenida se copula a temperatura de 5 a 10° con 3,23 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-fenilpiperidina en una mezcla de 40 partes de alcohol y 200 partes de agua. Se agita la solución por 7 horas, hasta que la copulación está terminada, y luego, a temperatura por debajo de 10°, se ajusta el pH a 4-5 con solución 4-n de acetato sódico, se separa por filtración el colorante, se le lava con abundancia de agua y, si es preciso, se le reprecipita en acetona. El colorante obtenido corresponde a la fórmula
- 10.
- 15.

360306



y tinte las fibras de poliéster con matices rojos de excelentes propiedades de solidez.

5. Prescripción tintórea (procedimiento HT, alta temperatura):

Se muele en húmedo 1 parte del colorante obtenido antes con 2 partes de una solución acuosa al 50 % de la sal sódica del ácido dinaftilmetandisulfónico y se seca.

10. Se agita este preparado colorante con 40 partes de una solución acuosa al 10 % de la sal sódica del ácido N-bencil- μ -heptadecil-bencimidazoldisulfónico y se añaden 4 partes de una solución de ácido acético al 40 %. Con esto se prepara, por dilución con agua, un baño tintóreo de 4000 partes.

15. En este baño se introducen, a 50°, 100 partes de un tejido limpio de fibra de tereftalato de polietileno, se aumenta en media hora la temperatura hasta 120-130° y se tinte a esta temperatura y en recipiente cerrado durante una hora. A continuación se aclara bien. Se obtiene una

20. tintura roja, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

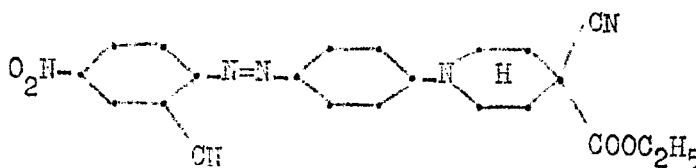


360306

Si no se advierte otra cosa, los matices indicados en los ejemplos están obtenidos por el procedimiento HT.

Ejemplo 2

5. Se diazoan 2,1 partes de 2-ciano-4-nitroanilina de la manera que se ha descrito antes, pero añadiendo 5 volúmenes de ácido acético. La solución filtrada del compuesto diazónico se copula como antes con 3,28 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-fenilpiperidina en una mezcla de 40 partes de alcohol y 20 partes de agua. El colorante obtenido, de la fórmula
- 10.



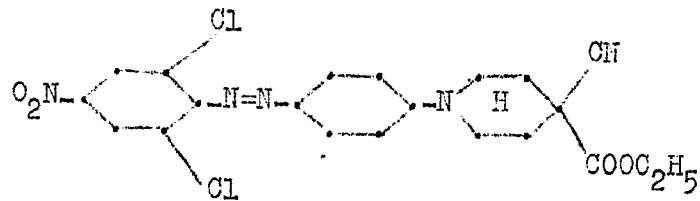
15. tiñe las fibras de poliéster con matices rojoazulados de muy buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 3

20. Se diazoan 2,6 partes de 2,6-dicloro-4-nitroanilina como en el Ejemplo 1 y la solución filtrada de la sal diazónica se copula, de manera análoga a la del Ejemplo 1, con 3,23 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-fenilpiperidina, El colorante obtenido, de la fórmula



362306



tiñe las fibras de poliéster con matices rojooanaranjados, de excelentes propiedades de solidez.

5. Si se copulan como antes las fenilpiperidinas mencionadas en la columna II de la tabla que sigue con los compuestos diazónicos de las aminas indicadas en la columna I, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de poliéster con los matices señalados en la columna III.

368306



Nº	I	II	III	
			Procedimiento HT	Procedimiento Thermo-fix
1	2,4-dinitro-6-cloro-anilina		rojo azulado	rojo azulado
2	2-metilsulfonil-4-nitro-anilina	"	rojo	"
5.	3 2,4-dinitro-6-bromo-anilina	"	rojo azulado	"
	4 2,4-dinitro-anilina	"	rojo	"
10.	5 2-cloro-4-metilsulfonil-anilina	"	anaranjado	anaranjado



368306

Procedimiento tintórico (Procedimiento Thermofix):

Se muelen 20 partes del colorante según el Ejemplo 3, n^o 1 de la tabla, con 140 partes de agua que contienen 40 partes de sodio dinaftilmetandisulfónico.

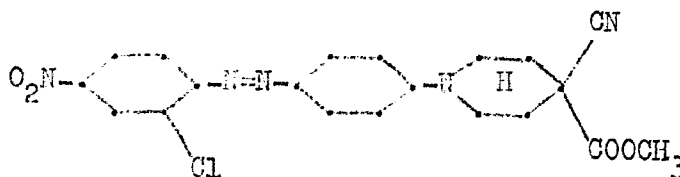
5. Con 200 partes del preparado colorante anterior, 100 partes del carboximetilcelulosa (solución acuosa al 4 %) y 700 partes de agua se prepara un líquido de fulardeo, para lo cual se deslie por medio de un agitador rápido el preparado colorante descrito antes en el espesamiento previamente diluido y a continuación se ajusta la mezcla a pH 6 con ácido acético al 80 %. En este líquido se fulardea a 30° y con un efecto de expresión del 60 % un tejido de fibra de poliéster, que a continuación se seca a temperatura de 70 a 80°. Luego se calienta el tejido a 210° sobre el bastidor, durante 60 segundos, y a continuación se le lava en caliente y se le aclara bien con agua fría. Se obtiene un tejido teñido de rojo azulado, con buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 4

20. Se diazoan como en el Ejemplo 1, a la temperatura ambiente, 2,16 partes de 2-cloro-4-nitroanilina y se copula la solución filtrada del compuesto diazónico con 3,05 partes de 4-ciano-4-carbometoxi-N-fenilpiperidina, como en el Ejemplo 1. El colorante obtenido, de la fórmula



368306



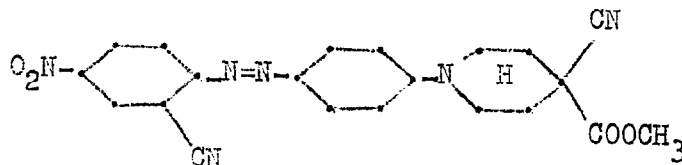
tíñe las fibras de poliéster con matices rojos de excelentes propiedades de solidez.

5.

Ejemplo 5

Se diazoan 2,1 partes de 2-ciano-4-nitroanilina como en el Ejemplo 1, pero con adición de 5 volúmenes de ácido acético, y se copula la solución filtrada de la sal diazónica con 3,05 partes de 4-ciano-4-carbometoxi-N-fenilpiperidina de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. El colorante obtenido, de la fórmula

10.



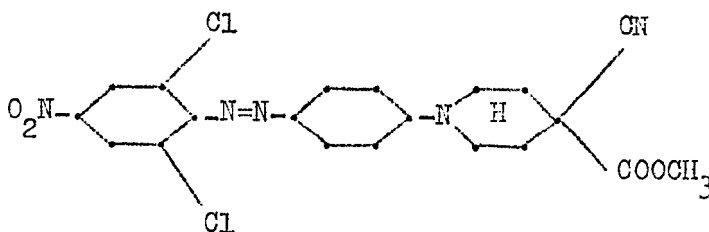
tíñe las fibras de poliéster con matices rojoazulados de excelentes propiedades de solidez.

15.

368306
Ejemplo 6



5. Se diazoan 2,6 partes de 2,6-dicloro-4-nitroanilina de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 y se copula la solución filtrada del compuesto diazónico con 3,05 partes de 4-ciano-4-carbometoxi-N-fenilpiperidina, como en el Ejemplo 1. El colorante obtenido, de la fórmula

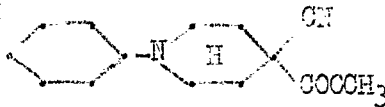


10. tiñe las fibras de poliéster con matices rojoanaranjados, de excelentes propiedades de solidez.

15. Si se copulan como antes las fenilpiperidinas mencionadas en la columna II de la tabla que sigue con los compuestos diazónicos de las aminas indicadas en la columna I, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de poliéster con los matices reseñados en la columna III.



368306

Nº	I	II	III	
			Procedimiento HT	Procedimiento Thermofix
1	2,4-dinitro-anilina		rojo azulado	rojo azulado
2	2,4-dinitro-6-cloro-anilina	"	"	"
3	2,4-dinitro-6-bromo-anilina	"	"	"
5. 4	2-metilsulfonil-4-nitro-anilina	"	"	"
5	2-cloro-4-nitro-anilina	"	"	---
6	2,6-dicloro-4-nitro-anilina	"	anaranjado rojizo	---
10. 7	5-nitro-2-aminotiazol	"	morado azulado	---
(el componente diazoico heterocíclico se diazoa en presencia de ácido acético: ácido propiónico 7 : 3)				
8	4-nitro-anilina	"	anaranjado rojizo	anaranjado rojizo
9	2-bromo-4-nitro-6-ciano-anilina	"	burdeos	burdeos

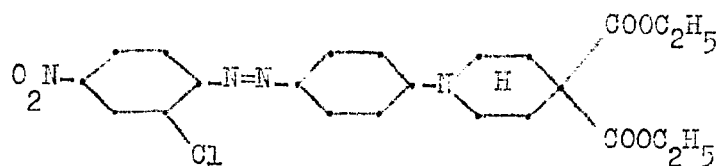
360306



Nº	I	II	III	
			Procedimiento HT	Procedimiento Thermofix
10	2-cloro-4-metilsulfonil-anilina		anaranjado	anaranjado

Ejemplo 7

5. Se diazoan 1,73 partes de 2-cloro-4-nitroanilina como en el Ejemplo 1 y se copula la solución filtrada del compuesto diazónico con 3,05 partes de 4,4-dicarbetoxi-N-fenilpiperidina, como en el Ejemplo 1. El colorante obtenido, de la fórmula



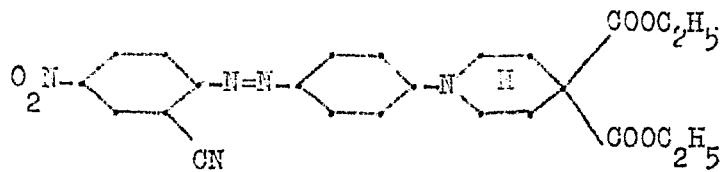
10. tinte las fibras de poliéster con matices rojos de excelentes propiedades de solidez.

362306



Ejemplo 5.

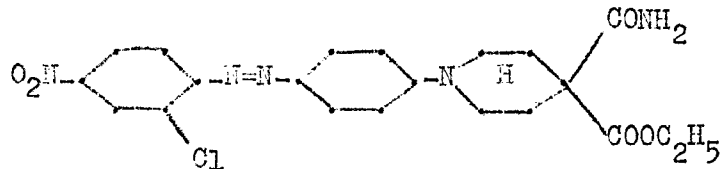
Se diazoan 2,1 partes de 2-ciano-4-nitroanilina como en el Ejemplo 1, pero añadiendo 5 volúmenes de ácido acético, y se copula la solución filtrada del compuesto diazónico con 3,31 partes de 4,4-dicarbetozi-N-fenilpiperidina como en el Ejemplo 1. El colorante obtenido, de la fórmula



10. tiñe las fibras de poliéster con matices de rojo burdeos, de excelentes propiedades de solidez.

Ejemplo 6.

Se diazoan a la temperatura ambiente 2,16 partes de 2-cloro-4-nitroanilina como en el Ejemplo 1 y se copula la solución filtrada del compuesto diazónico con 3,45 partes de 4-carbonamido-4-carbetozi-N-fenilpiperidina como en el Ejemplo 1. El colorante obtenido, de la fórmula



360306

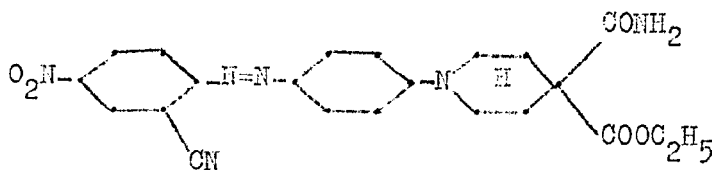


tiñe las fibras de poliéster con matices rojos de excelentes propiedades de solidez.

Ejemplo 10

Se diazoan 2,1 partes de 2-ciano-4-nitroanilina como en el Ejemplo 1, pero añadiendo 20 volúmenes de ácido acético, y se copula de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 la solución filtrada del compuesto diazónico con 3,45 partes de 4-carbonamido-4-carboetoxi-N-fenilpiperidina. El colorante obtenido, de la fórmula

5.



10.

tiñe las fibras de poliéster, por el procedimiento HT, con matices rojomorados y, por el procedimiento de la termofijación, con matices de rojo burdeos, de excelentes propiedades de solidez.

15.

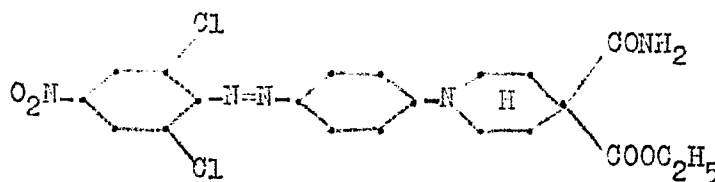
Ejemplo 11

Se diazoan 2,6 partes de 2,6-dicloro-4-nitroanilina como en el Ejemplo 1 y se copula como en este Ejemplo la solución filtrada de la sal diazónica con 3,45 partes de 4-carbonamido-4-carboetoxi-N-fenilpiperidina. El colo-



360306

rante obtenido, de la fórmula



5. tiñe las fibras de poliéster con matices rojoamarillos, de excelentes propiedades de solidez.

Si se copulan como antes las fenilpiperidinas indicadas en la columna II de la tabla que sigue con los compuestos diazónicos de las aminas mencionadas en la columna I, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de poliéster con los matices indicados en la columna III.

369306



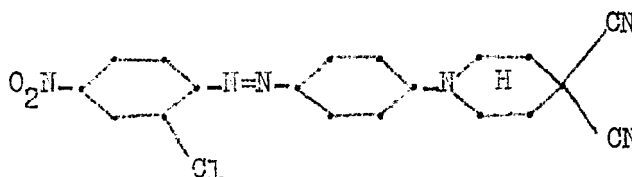
Nº	I	II	III	
			Procedi- miento HT	Procedi- miento Thermcfix
1	2,4-dinitro-6-clo- ro-anilina		rojo mo- rado	rojo mora- do
2	2-metilsulfonil-4- nitro-anilina	"	"	"
5.	3 2,4-dinitro-anilina	"	burdeos	burdeos
4	4-metilsulfonil-ani- lina	"	rojo ana- ranjado	rojo ana- ranjado

360706

Ejemplo 12

Se diazoan 1,73 partes de 2-cloro-4-nitroanilina de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 y se copula como en este ejemplo la solución filtrada de la sal diazónica con 2,11 partes de 4,4-diciano-N-fenilpiperidina.

5. El colorante obtenido, de la fórmula

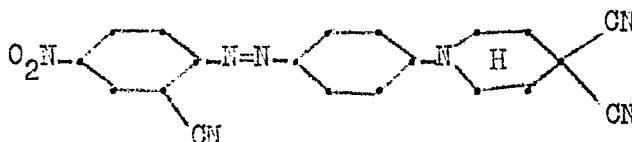


tiñe las fibras de poliéster con matices rojos de excelentes propiedades de solidez.

10.

Ejemplo 13

Se diazoan 2,1 partes de 2-ciano-4-nitroanilina de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, pero añadiendo 5 volúmenes de ácido acético, y se copula como en dicho ejemplo la solución filtrada del compuesto diazónico con 2,64 partes de 4,4-diciano-N-fenilpiperidina. El colorante obtenido, de la fórmula





362306

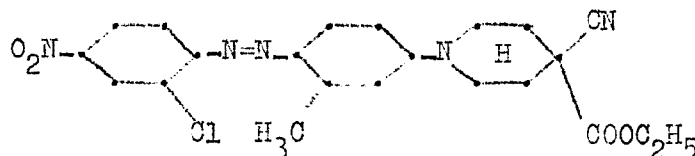
tiñe las fibras de poliéster, por el procedimiento HT, con matices rojos y, por el procedimiento de la termofijación, con matices rojoazulados, de excelentes propiedades de solidez.

5.

Ejemplo 14

Se diazoan 2,16 partes de 2-cloro-4-nitroanilina como en el Ejemplo 1 y se copula como en este mismo Ejemplo la solución filtrada de la sal diazónica con 3,1 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-m-tolilpiperidina. El colorante obtenido, de la fórmula

10.



tiñe las fibras de poliéster con matices rojos de excelentes propiedades de solidez.

15.

Ejemplo 15

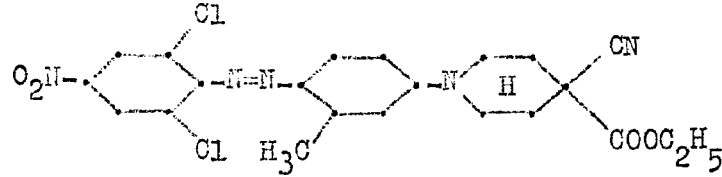
Se diazoan 2,6 partes de 2,6-dicloro-4-nitroanilina de la manera que se ha indicado en el Ejemplo 1 y se copula como en este mismo Ejemplo la solución filtrada del compuesto diazónico con 3,4 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-m-tolilpiperidina. El colorante obtenido, de la

20.



368306

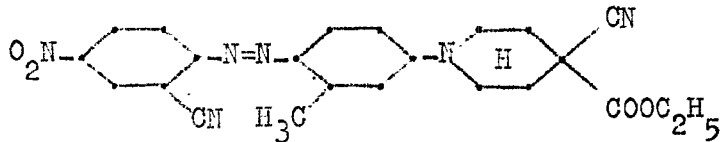
fórmula



5. tiñe las fibras de poliéster con matices rojoamarillentos, de excelentes propiedades de solidez.

Ejemplo 16

10. Se diazoan 2,1 partes de 2-ciano-4-nitroanilina como en el Ejemplo 1, pero añadiendo 5 volúmenes de ácido acético, y se copula como en dicho ejemplo la solución filtrada del compuesto diazónico con 3,4 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-m-tolilpiperidina. El colorante obtenido, de la fórmula



15. tiñe las fibras de poliéster con matices rojoazulados, de excelentes propiedades de solidez.

Si se copulan como antes las fenilpiperidinas men

368306



cionadas en la columna II con los compuestos diazónicos de las aminas mencionadas en la columna I de la tabla que sigue, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de poliéster con los matices indicados en la columna III.

5. Nº	I	II	III	
			Procedimiento HT	Procedimiento Thermofix
1	2-metilsulfonil-4-nitro-anilina		rojo azulado	rojo azulado
2	2,4-dinitro-6-cloro-anilina	"	rojo morado	rojo morado
3	2,4-dinitro-anilina	"	rojo azulado	rojo azulado
10. 4	2-cloro-4-metilsulfonil-anilina	"	rojo anaranjado	rojo anaranjado
5	2-metoxi-4-nitroanilina	"	rojo amarillento	rojo amarillento
6	2,4-dinitro-6-bromo-anilina	"	rojo morado	rojo morado
7	2-metil-4-nitro-anilina	"	rojo amarillento	rojo amarillento

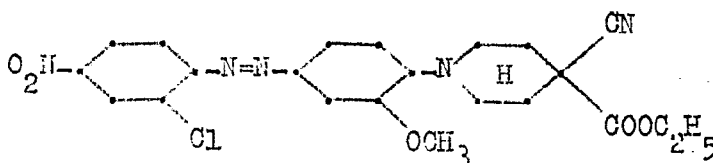
362306



Ejemplo 17

Se diazoan 2,16 partes de 2-cloro-4-nitro-anilina como en el Ejemplo 1 y se copularon con 3,6 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-(o-metoxifenil)-piperidina. El colorante obtenido, de la fórmula

5.



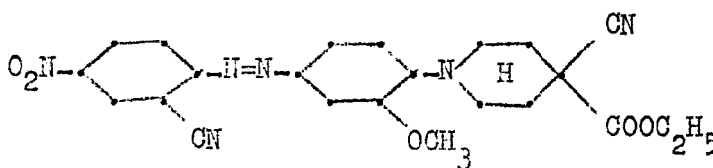
tiñe las fibras de poliéster con matices rojoamarillentos (procedimiento HT) de excelentes propiedades de solidez.

Ejemplo 18

10.

Se diazoan 2,1 partes de 2-ciano-4-nitro-anilina como en el Ejemplo 1, pero añadiendo 3 volúmenes de ácido acético, y se copula con 3,6 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-(o-metoxifenil)-piperidina. El colorante obtenido, de la fórmula

15.



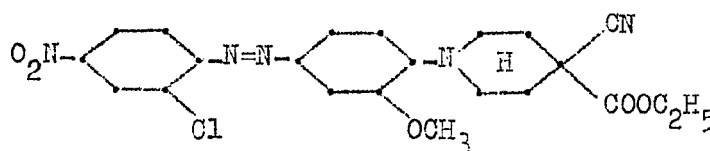
tiñe las fibras de poliéster con matices rojoazulados (procedimiento HT) de excelentes propiedades de solidez.



Ejemplo 19 **26306**

Se diazoan 2,16 partes de 2-cloro-4-nitroanilina como en el Ejemplo 1 y se copulan con 3,42 partes de 4-ciano-4-carbometoxi-N-(o-metoxifenil)-piperidina. El colorante obtenido, de la fórmula

5.

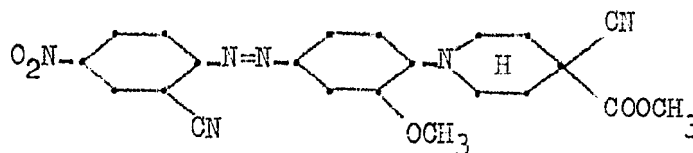


tiñe las fibras de poliéster con matices rojos (procedimiento HT) de excelentes propiedades de solidez.

Ejemplo 20

10. Se diazoan 2,1 partes de 2-ciano-4-nitroanilina como en el Ejemplo 1, pero con adición de 3 volúmenes de ácido acético, y se copula con 3,42 partes de 4-ciano-4-carbometoxi-N-(o-metoxifenil)-piperidina. El colorante obtenido, de la fórmula

15.



300706



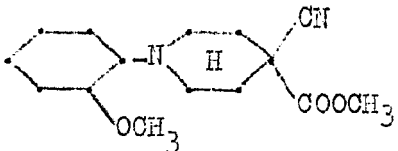
tiñe las fibras de poliéster con matices de rojiburdeos (procedimiento HT) de excelentes propiedades de solidez.

Si se copulan como antes las fenilpiperidinas mencionadas en la columna II de la tabla que sigue con los compuestos diazónicos de las aminas mencionadas en la columna I, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de poliéster con los matices indicados en la columna III.

Nº	I	II	III		
			Procedimiento HT	Procedimiento Thermo-fix	
1	2,6-dicloro-4-nitro-anilina		rojo anaranjado	rojo anaranjado	
10.	2	2,4-dinitro-anilina	"	rojo azulado	rojo azulado
	3	2-metilsulfonil-4-nitro-anilina	"	"	"
	4	2,4-dinitro-6-bromo-anilina	"	burdeos	burdeos
15.	5	2-cloro-4-metilsulfonil-anilina	"	anaranjado	anaranjado

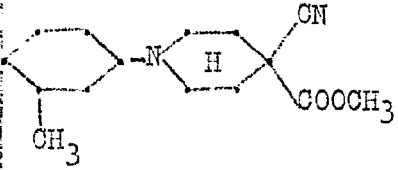
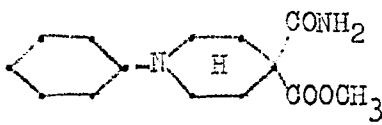


350306

		I	II	III	
				Procedi- miento HT	Procedi- miento Thermofix
6	2,6-dicloro-4-ni- tro-anilina			azulado	rojo ana- ranjado
7	2,4-dinitro-ani- lina		"	rojo azu- lado	rojo azu- lado
5.	8 2-metilsulfonil- 4-nitro-anilina		"	"	"
9	2,4-dinitro-6-bro- mo-anilina		"	burdeos	burdeos
10	10 2-cloro-4-nitro-ani- lina		"	rojo ama- rillento	---
11	11 2-ciano-4-nitro-ani- lina		"	burdeos	---
10.	12 2,6-dicloro-4-nitro- anilina		"		
13	13 2,4-dinitro-anilina		"		
14	14 2-metilsulfonil-4- nitro-anilina		"	rosado	
15	15 2,4-dinitro-6-bro- mo-anilina		"	burdeos	burdeos

362306



I		II	III	
			Procedi- miento HT	Procedi- miento Thermofix
16	2-cloro-4-nitro-anilina		rojo	--
17	2-ciano-4-nitro-anilina	"	burdeos	--
5.	18 2,6-dicloro-4-nitro-anilina	"	rojo ama- rillento	pardo
19	2-metilsulfonil-4-nitro-anilina	"	burdeos	morado
20	2-cloro-4-metilsulfonil-anilina	"	anaran- jado	anaran- jado ro- jizo
21	2-bromo-4-nitro-6-ciano-anilina	"	morado	morado
10.	22 2-cloro-4-nitro-anilina		rojo	--
23	2-ciano-4-nitro-anilina	"	morado rojizo	burdeos



300706

	I	II	III	
			Procedi- miento HT	Procedi- miento Thermofix
24	2-cloro-4-nitro-anilina		rojo	---
25	2-ciano-4-nitro-anilina	"	morado rojizo	---
5. 26	2,6-dicloro-5-nitro-anilina	"	rojo ama- rillento	rojo ama- rillento
27	2-bromo-4-nitro-6-ciano-anilina	"	morado azulado	morado azulado
28	2-metilsulfonil-4-nitro-anilina	"	rosado azulado	morado ro- jizo
29	2,6-dinitro-6-clo-ro-anilina	"	morado	morado
10. 30	2,6-dinitro-6-bro-mo-anilina	"	morado	morado
31	2-cloro-4-metilsul-fonil-anilina	"	anaran- jado ro- jizo	anaranja- do rojizo
32	2,4-dinitro-ani-lina	"	morado rojizo	morado rojizo
15. 33	4-nitro-anilina	"	rojo ama- rillento	rojo ama- rillento

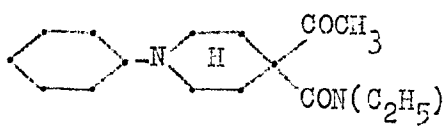

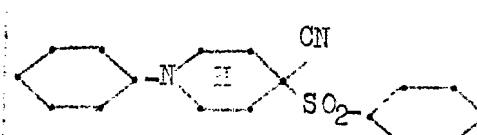
360306



I		II	III	
			Procedi- miento HT	Procedi- miento Thermofix
34	2-cloro-4-ni- tro-anilina		rojo	rojo
35	2-ciano-4-ni- tro-anilina	"	burdeos	---
36	2-ciano-4-nitro- 6-bromo-anilina	"	morado	morado
5.	37 2,6-dicloro-4- nitro-anilina	"	morado	morado
38	2-metilsulfonil- -4-nitro-anilina	"	morado rojizo	burdeos
39	2-cloro-4-metil- sulfonil-anili- na	"	anaran- jado ro- jizo	anaranja do roji- zo
10.	40 2,4-dinitro-ani- lina	"	burdeos	burdeos
41	2-ciano-4-nitro- anilina		burdeos	---
42	2-bromo-4-nitro- 6-ciano-anilina		morado	morado

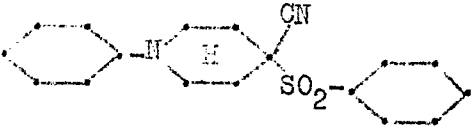

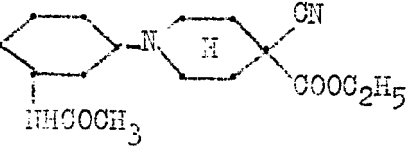
368306



	I	II	III	
			Procedi- miento HT	Procedi- miento Thermofix
43	2-metilsulfonil- 4-nitro-anilina		morado rojizo	burdeos
44	2-cloro-4-ni- tro-anilina		rojo amari- lento	
5. 45	2-ciano-4-ni- tro-anilina	"	rojo	pardo
46	2-bromo-4-ni- tro-6-ciano- anilina		rosado azulado	burdeos
47	2,6-dicloro- 4-nitro-ani- lina	"	anaran- jado	anaran- jado
10. 48	2-cloro-4-me- tilsulfonil- anilina	"	anaran- jado	anaran- jado
49	2,4-dinitro- anilina	"	rojo	pardo ro- jizo
50	2-metilsulfo- nil-4-nitro- anilina	"	rosado amari- lento	pardo ro- jizo



368306

I		II	III		
			Procedi- miento HT	Procedi- miento Thermofix	
51	2-nitro-anilina		anaran- jado ro- jizo	anaran- jado ro- jizo	
52	2-cloro-4-ni- tro-anilina		rojo ama- rillante	pardo	
5.	53	2-ciano-4-ni- tro-anilina	"	rosado	rojo azu- lado
54	2-bromo-4-nitro- 6-ciano-anilina	"	rosado azulado	burdeos	
55	2,6-dicloro-4- nitro-anilina	"	anaran- jado	pardo	
10.	56	2-cloro-4-ni- tro-anilina		rojo	rojo azu- lado
57	2-ciano-4-ni- tro-anilina	"	morado	---	
58	2,6-dicloro-4- nitro-anilina	"	rojo azulado	rojo azu- lado	



368306

	I	II	III	
			Procedi- miento HT	Procedi- miento Thermo fix
59	2-bromo-4-nitro- 6-ciano-anilina		azul ro jizo	azul ro jizo
60	2-cloro-4-metil- sulfonil-anilina	"	anaran- jado ro jizo	anaran- jado ro jizo
5. 61	2-metilsulfonil- 4-nitro-anilina	"	rosado azulado	morado rojizo
62	2,4-dinitro-ani- lina	"	morado	morado
63	2,4-dinitro-6-clo- ro-anilina	"	morado azulado	morado azulado
10. 64	2,4-dinitro-6-bro- mo-anilina	"	"	"
65	4-nitro-anilina	"	rojo	rojo

358306



	I	II	III	
			Procedimiento HT	Procedimiento Thermotrix
66	2-cloro-4-nitro-anilina		rojo azul lado	rojo
67	2-ciano-4-nitro-anilina	"	morado	morado
5. 68	2-bromo-4-nitro-6-ciano-anilina	"	azul ro jizo	azul ro- jizo
69	2,6-dicloro-4-nitro-anilina	"	rojo azul- lado	rojo azi- lado
70	2-cloro-4-metil sulfonil-anilina	"	anaran- jado ro- jizo	anaran- jado ro jizo
10. 71	2-ciano-4-nitro-anilina		rojo azul lado	rojo azul lado
72	2-cloro-4-nitro-anilina	"	rojo	rojo



368306

	I	II	III	
			Procedi- miento HT	Procedi- miento Thermofix
73	2,6-dicloro-4-nitro-anilina		anaran- jado ro- jizo	anaranja- do rojizo
74	2-bromo-4-ni- tro-6-ciano- anilina	"	rosado azulado	rosado azulado
5.	75 2-cloro-4-metil- sulfonil-anilina	"	anaran- jado	anaran- jado
76	2-metilsulfonil- anilina	"	rosado	rosado
77	4-nitro-anilina		anaran- jado ro- jizo	anaranja- do rojizo
10.	78 2-bromo-4-ni- tro-6-ciano- anilina	"	burdeos	burdeos

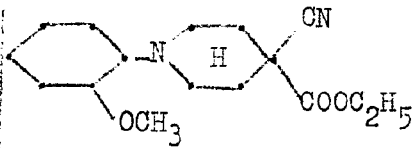
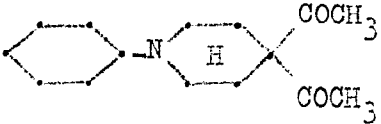
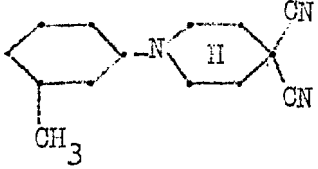
368306



	I	II	III	
			Procedimiento HT	Procedimiento Thermofix
	79 2-cloro-4-nitro-6-ciano-anilina		burdeos	burdeos
	80 4-(2'-cloro-4'-nitrofenil-azo)-anilina	"	rojo amarillento	rojo
5.	81 4-fenilazo-anilina	"	anaranjado	pardo
	82 4-(2',4'-dinitrofenilazo)-anilina	"	pardo	pardo rojizo
	83 4-(4'-nitrofenilazo)-anilina	"	pardo	pardo
10.	84 4-nitro-anilina		anaranjado rojizo	anaranjado rojizo
	85 2-bromo-4-nitro-6-ciano-anilina	"	morado rojizo	morado rojizo

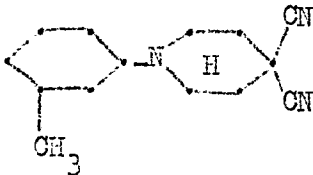
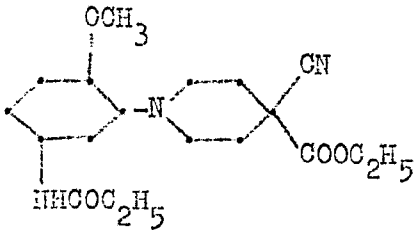


368306

	I	II	III		
			Procedi- miento HT	Procedi- miento Thermofix	
86	2-cloro-4-ni- tro-6-ciano- anilina		morado rojizo	morado rojizo	
87	2-cloro-4- nitro-anili- na		rojo azu- lado	rojo azu- lado	
5.	88	2-ciano-4- nitro-anili- na	"	morado rojizo	burdeos
	89	2-metilsul- fonil-4-nitro- anilina	"	morado rojizo	rojo azulado
10.	90	2-cloro-4-ni- tro-anilina		rojo azu- lado	--
	91	2-ciano-4-ni- tro-anilina	"	morado ro- jizo	--



368306

I	II	III	
		Procedimiento HT	Procedimiento Thermofix
92 2,6-dicloro-4-nitro-anilina		pardo	pardo
93 2-cloro-4-metil sulfonil-anilina	"	anaranjado	anaranjado
94 2,4-dinitro-6-cloro-anilina		azul	azul

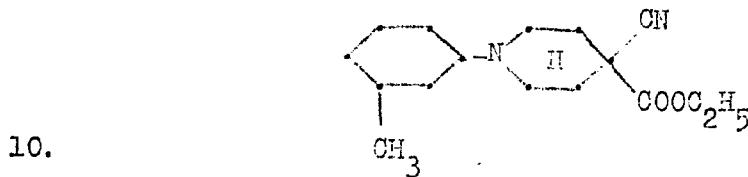


368306

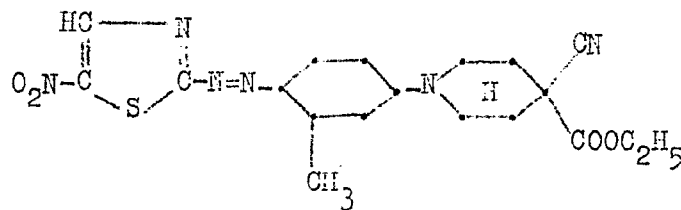
Ejemplo 21

A 5ª, se añaden despacio 1,5 partes de nitrito sódico a 10 partes de ácido sulfúrico concentrado y luego se ins-

5. tilan 20 volúmenes de una mezcla de ácido propiónico y ácido acético (relación volumétrica, 3:7). Con esta mezcla se diazoan 2,73 partes de 2-amino-5-nitrotiazol y a continuación se copula de manera análoga a la del Ejemplo 1 con la cantidad equivalente del componente de copulación de la fórmula



Se obtiene el colorante de la fórmula



15. que en dispersión acuosa tiñe las fibras de poliéster con matices azules.

Si se copulan como antes las fenilpiperidinas men-

368306



cionadas en la columna II de la tabla que sigue con los compuestos diazónicos de las aminas mencionadas en la columna I, se obtienen colorantes que tñen las fibras de poliéster con los matices que se indican en la columna III.

	I	II	III Procedimiento HT
5. 1			rojo
2		"	"
3		"	"
10. 4			"
5			"

368306



	I	II	III Procedimiento HT
6			escarlata
5. 7		"	"

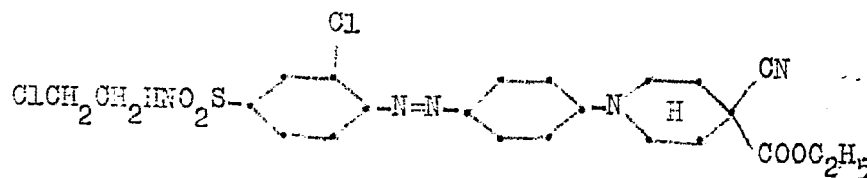
Ejemplo 22

Se trituran 5,38 partes de 4-amino-3-cloro-benzosulfo-beta-cloroetilamida con 8 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y se diluye con 30 partes de agua. Se diazoa la solución a 0-5° por adición de 5 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico y se añade la solución diazoica, a 0-5°, a una solución de 5,16 partes de 4-carboetoxi-4-ciano-N-fenilpiperidina en 30 partes de alcohol. Se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad congo por adición de solución de acetato sódico y, terminada la copulación, se



368306

filtra para separar el colorante, se lava éste con agua y se le seca. El colorante obtenido, de la fórmula



5. tiñe las fibras de poliamida, después de tratamiento con álcali o fijación por calor, con matices anaranjados de muy buenas propiedades de solidez.

10. Si se emplea como componente diazoico la 4-amino-omega-cloroacetofenona, se obtiene un colorante de propiedades semejantes.

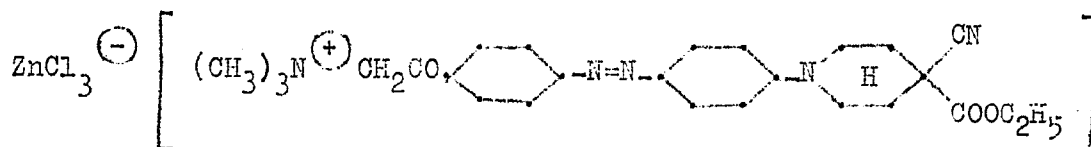
Ejemplo 23

15. Se disuelven 4,57 partes de cloruro de 4-amino-fenaciltrimetilamonio en 20 partes de agua y se añaden 7 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. Se diazoa la solución a 0-5° añadiéndole 5 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico y se la añade, a 0-5°, a una solución de 5,16 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-fenilpiperidina en 14 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y 50 partes de agua. Terminada la copulación, se precipita el colorante por adición de sal y cloruro de zinc, se le separa por filtración, se le vuelve a disolver en agua caliente y,
- 20.

368000



después de filtrar la solución, se le precipita del filtrado por salificación. El colorante precipitado, de la fórmula



5. se separa por filtración y se seca. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices anaranjados de buenas propiedades de solidez.

Si se diazoan las aminas mencionadas en la columna I de la tabla que sigue y se las copula con los componentes de copulación citados en la columna II, se obtienen colorantes que tiñen las fibras acrílicas con los matices señalados en la columna III.

300306



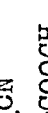
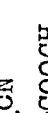

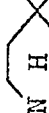

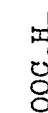
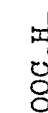







5.

10.

15.

20.

25.

	I	II	III
1	Cl^- $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}-$  $-\text{NH}_2$ NHCOCH_3		anaranjado
2	Br^- $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+$ $-\text{CH}_2\text{CO}-$  $-\text{N}=\text{N}-$  $-\text{NH}_2$ CH_3		rojo
3	Cl^- $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ $\text{CH}_2\text{CO}-$  $-\text{NH}_2$		pardo
4	J^- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+$ $(\text{CH}_2)_2\text{HNOC}-$  $-\text{NH}_2$ CH_3		rojo
5	Br^- $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$ $(\text{CH}_2)_3\text{HNO}_2\text{S}-$  $-\text{NH}_2$ C_4H_9		anaranjado
6	Cl^-  $-\text{N}^+$ $(\text{CH}_2)_2\text{HNO}_2\text{S}-$  $-\text{NH}_2$ CH_3		rojo

368306

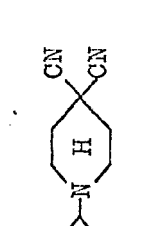
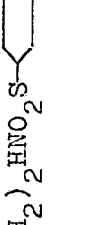
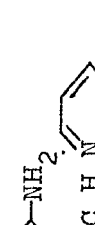
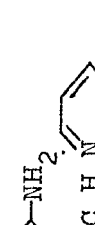




5.

10.

15.

20.

	I	II	III
7	Cl^-  CH_3	 CN CN CH_3	pardo
8	$\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$  NH_2 $\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_4)$	 CN COOCH_3 Cl	rojo
9	CH_3SO_4^-  NH_2 $\text{COCH}_2\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ CH_3	 COCH_3 COOC_2H_5 OCH_3	rojo

368306



Ejemplo 24

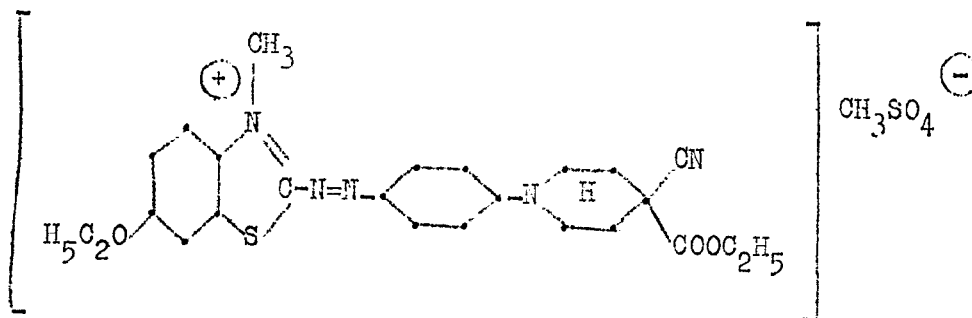
- A temperatura de 0° a 10° se esparcen en 90 partes de ácido sulfúrico concentrado 7,6 partes de nitrito sódico, se calienta a continuación la mezcla a 65° hasta que todo se ha disuelto, se la enfría luego hasta 0° y se le instilan 100 volúmenes de una mezcla de ácido acético glacial y ácido propiónico en la relación de 6 : 1. Se instilan en la solución resultante 15,4 partes de 6-etoxi-2-amino-benzotiazol, disueltas en 100 volúmenes de una mezcla de ácido acético glacial y ácido propiónico (6 : 1) y se prosigue agitando la mezcla reaccional a 0-5° durante 3 horas. A esta solución diazoica se agregan en porciones 7,5 partes de urea y la solución diazoica resultante se añade, a 0-5° a una solución de 25,8 partes de 4-ciano-4-carboetoxi-N-fenilpiperidina en 150 partes de alcohol. Se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad con solución de acetato sódico y, terminada la copulación, se filtra para separar el colorante, se lava éste con agua y se le seca.
- 5.
- 10.
- 15.

- 6,94 partes del colorante obtenido antes se disuelven en caliente en 280 partes de clorobenceno. Se instila una solución de 2,85 partes de sulfato de dimetilo en 30 partes de clorobenceno y se prosigue agitando la mezcla reaccional a 95-100° durante 4 horas. Luego se enfría la mezcla y se la filtra. Se disuelve en agua caliente la torta del filtro y se clarifica por filtración. Se sali-
- 20.

368306



fica el filtrado, se separa por filtración el colorante precipitado, de la fórmula



5. y se le seca. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices azules de excelentes propiedades de solidez.

10. De manera análoga se obtienen colorantes si se copulan los compuestos diazoicos de las aminas reseñadas en la columna I de la tabla que sigue con los componentes de copulación indicados en la columna II y se tratan los colorantes con los agentes de alquilación indicados en la columna III. Estos colorantes tienen las fibras acrílicas con los matices señalados en la columna IV.

368306



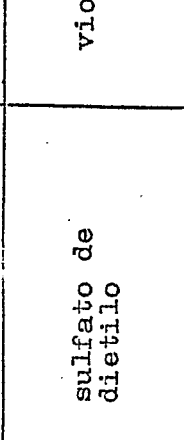
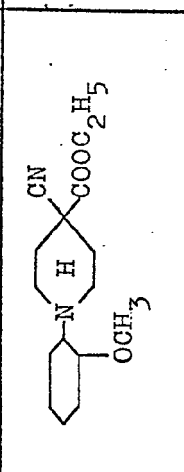

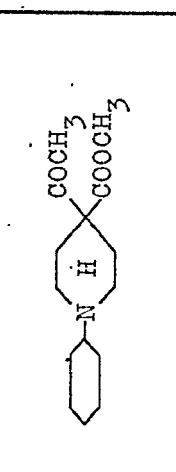
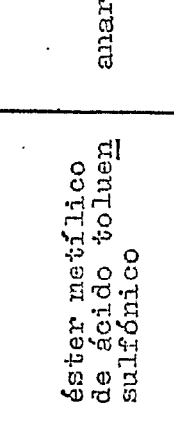
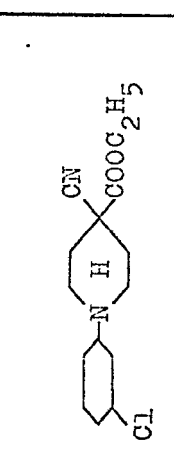
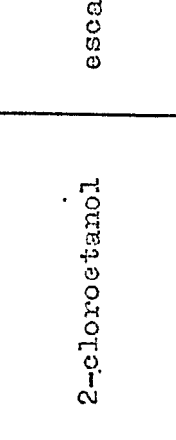
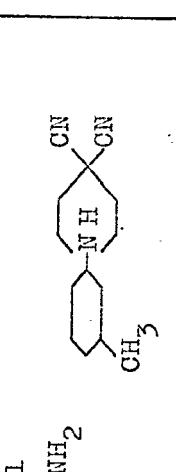
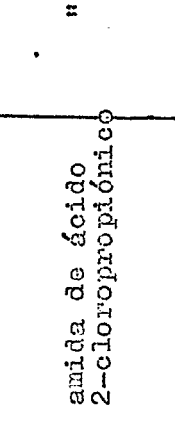
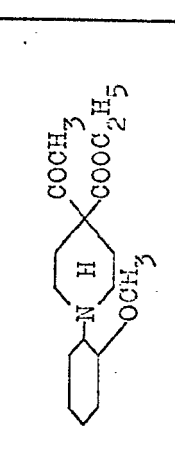
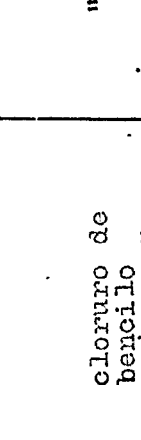
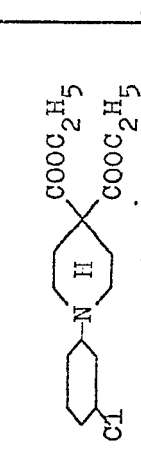
5.
10.
15.
20.
25.

	I	II	III	IV
1			sulfato de dimetilo	azul
2			"	"
3			"	"
4			éster metílico de ácido toluen-sulfónico	rojo
5			sulfato de dimetilo	violata
6			"	rojo

300306



5.
10.
15.
20.
25.

I	II	III	IV
<p>7</p> 		<p>sulfato de dietilo</p>	<p>violeta</p>
<p>8</p> 		<p>"</p>	<p>"</p>
<p>9</p> 		<p>éster metílico de ácido toluen sulfónico</p>	<p>anaranjado</p>
<p>10</p> 		<p>2-cloroetanol</p>	<p>escarlata</p>
<p>11</p> 		<p>amida de ácido 2-cloropropiónico</p>	<p>"</p>
<p>12</p> 		<p>cloruro de bencilo</p>	<p>"</p>

369306



5.
10.
15.
20.
25.

	I	II	III	IV
13			yoduro de metilo	anaranjado
14			éster metílico de ácido benzensulfónico	escaarlata
15			bromuro de butilo	rojo



363306

Prescripción tintórea

- Se disuelve en 5000 partes de agua, con adición de 2 partes de ácido acético al 40 %, 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 24. A 60°, se introducen en este
5. baño tintóreo 100 partes de hilo secado de hebra de poliacrilonitrilo, se aumenta la temperatura hasta 100° en el curso de media hora y se tiñe durante una hora a temperatura de ebullición. Luego se aclara bien la tintura y se la seca. Se obtiene una tintura azul, de muy buenas propiedades de solidez.
 - 10.

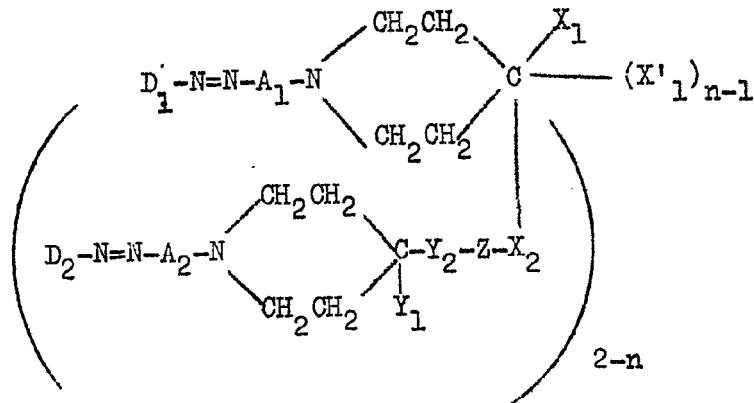


36 8306

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos de la fórmula general



donde A_1 y A_2 significan cada uno un radical 1,4-fenilénico,
 X_1 , X'_1 e Y_1 significan cada uno un grupo negativo monovalente acidificante,

X_2 e Y_2 significan cada uno un grupo negativo bivalente acidificante,

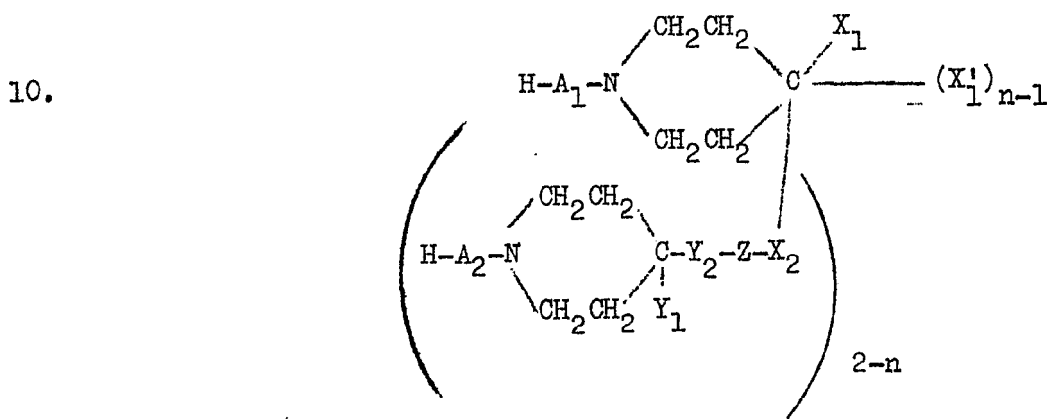
n son los números 1 ó 2,

Z significa un radical orgánico bivalente

36 8306



5. caracterizado porque se condensan compuestos diazoicos derivados principalmente de aminas monocíclicas o bicíclicas de las fórmulas D_1-NH_2 o D_2-NH_2 , donde D_1 y D_2 significan cada uno el radical del componente diazoico en medio neutro hasta ácido y eventualmente en presencia de acetato sódico de sustancias amortiguadoras o de catalizadores, preferentemente piridina o sus sales, con un componente de copulación de la fórmula



10. procediéndose a la cuaternización de los colorantes cuando los radicales D_1 y/o D_2 de los componentes diazoicos contienen átomos de nitrógeno cuaternizables, que constituye preferentemente la última etapa, por tratamiento con ésteres de ácidos minerales fuertes o de ácidos sulfónicos orgánicos y filtrándose eventualmente los colorantes no cuaternizables de la reacción de copulación por su insolubilidad en agua.

