

369477

PATENTE DE INVENCION

Case 2952, 1050/117/Ki.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-09</u> <u>D-06</u>
SUBCLASE <u>B</u> <u>P</u>



Memoria Descriptiva

sobre:

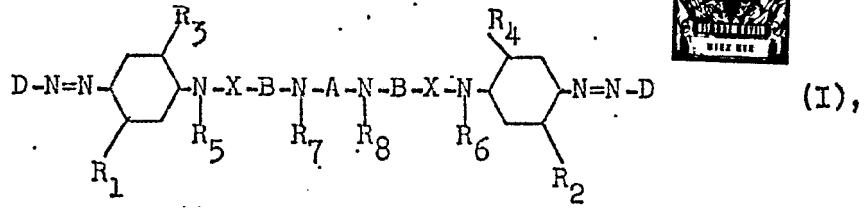
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS AZOICOS.-

Solicitante SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

El objeto de la presente invención son compuestos disazoicos, de difícil solubilidad en agua, que son excelentemente adecuados para teñir o estampar fibras o materiales fibrosos de sustancias orgánicas, de alto peso molecular,

5. hidrófobas, total o semi-sintéticas.

Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula



- en la que los dos D, independientes entre sí, significan restos iguales o diferentes de componentes diazoicos aromáticos o heterocíclicos, R₁ y R₂ significan, independientes entre sí, un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo acilamino o un grupo alquilo-alcoxi- o acilamino, en caso dado sustituido, R₃ y R₄ significan, independientes entre sí, un átomo de hidrógeno o de halógeno, o un resto alquilo o alcoxi, en caso dado sustituido, R₅ y R₆ significan, independientes entre sí, un átomo de hidrógeno o un resto alquilo, en caso dado sustituido, R₇ y R₈ significan, cada vez un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, en caso dado sustituido, o juntos, un grupo alquileno, los dos X, cada vez, un resto hidrocarburo bivalente, en caso dado sustituido, los dos B, cada vez, -CO- ó -SO₂- y A significa un resto alquileno, en caso dado sustituido, o fenileno, R₃ y R₅ o bien R₄ y R₆ juntos pueden formar, con los átomos que se encuentran entre ellos, un sistema de anillo heterocíclico y la molécula está libre de restos del ácido carboxílico y sulfónico.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.



Restos D adecuados de componentes diazocicos son, por ejemplo, los restos fenilo, naftilo, tiazolilo, benzotiazolilo, tien-diazolilo, imidazolilo o pirazolilo, que, en caso dado, pueden estar sustituidos por átomos de halógeno, especialmente por átomos de cloro o bromo, grupos de alquilo, alcoxi, ciano, nitro, rodano, acilo, aciloxi o acilamino.

5.

Todos los grupos alquilo en la molécula (también los grupos alcoxi) contienen, preferentemente, 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono y pueden llevar ulteriores sustituyentes, por ejemplo, átomos de halógeno, especialmente átomos de cloro o de bromo, grupos fenilo, alcoxi, ciano, rodano, acilo o aciloxi.

10.

Grupos acilo preferentes corresponden a la fórmula R-Y- ó R'-Z-, aquí significan R un resto de hidrocarburo, que en caso dado puede llevar los sustituyentes arriba indicados y/o contener heteroátomos, preferentemente un resto alquilo o fenilo, Y un radical -O-CO- ó -SO₂, R' significa un átomo de hidrógeno ó R, Z significa un radical -CO-, -NR"CO- ó -NR"SO₂-, y R" un átomo de hidrógeno ó R.

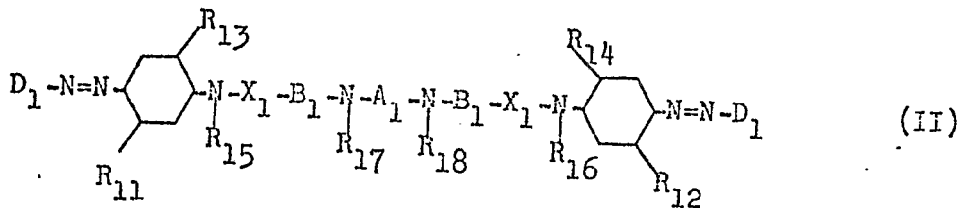
15.

Si A significa un resto metileno, entonces éste puede estar sustituido, por ejemplo, por un resto alquilo o arilo, en caso dado sustituido.

20.


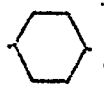
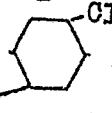


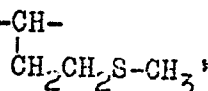
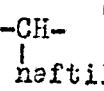
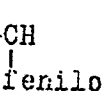
Restos X y A preferentes son los restos de alquieno con 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono.

Los colorantes preferentes corresponden a la fórmula





donde los dos D_1 significan restos fenilo, sin sustituir o sustituidos por átomos de cloro o bromo, grupos ciano, nitro, metilsulfonilo, bencilsulfonilo, metilaminosulfonilo, dimetilaminosulfonilo, benzoil- ó acetilamino, o un grupo de fórmula

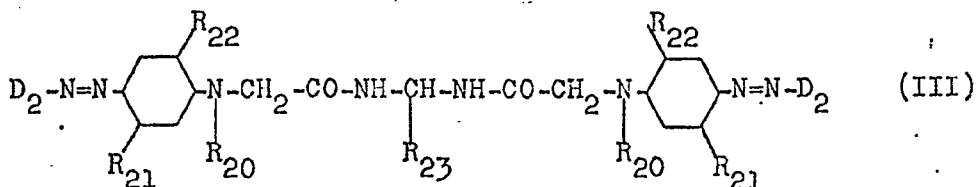
5. $-CH=N-OH$, restos de tiazolilo, sin sustituir o sustituidos por grupos de metilo o de nitro, restos benzotiazolilo, sustituidos por grupos de metilsulfonilo o rodano, restos 1-fenil-3-metilpirazolo o restos metilsulfonil-naftilo, R_{11} y R_{12} , independientes entre si, significan átomos de hidrógeno, cloro o bromo, grupos metilo, metoxi, acetilamino, propionilamino, cloropropionilamino o metoxicarbonilamino, R_{13} y R_{14} , independientes entre si, significan átomos de hidrógeno, cloro o bromo, grupos de metilo, metoxi o etoxi, R_{15} y R_{16} , independientes entre si, significan átomos de hidrógeno o grupos de alquilo con 1 hasta 3 átomos de carbono, que estén sin sustituir, o que como sustituyentes lleven átomos de cloro o bromo, grupos hidroxilo, metoxi, etoxi, ciano, fenilo, formiloxi, acetoxi, propioniloxi, benzoiloxi, metoxicarbonilo, metoxicarboniloxi, etoxicarboniloxi o aminocarbonilo, R_{17} y R_{18} significan, cada vez, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o cianetilo, o juntos un puente etileno, los dos X_1 , cada vez, un grupo de fórmula $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH-$ ó CH_2- , los dos B_1 cada vez, $-CO-$ ó $-SO_2-$ y A_1 un miembro puente de fórmula $-CH_2-$, $-C_2H_4-$, $-C_3H_6-$, , , $-CH-$ , $-CH-$ , $-CH-$ , $-CH-$ , ó $-CH-$ , pudiendo el núcleo fenílico estar sin sustituir o llevar átomos de cloro, átomos de bromo,



JUL. 1969

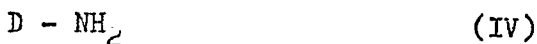
grupos nitro, metilo, metoxi o acetoxi como sustituyentes.

Tienen especial preferencia los compuestos azoicos de fórmula

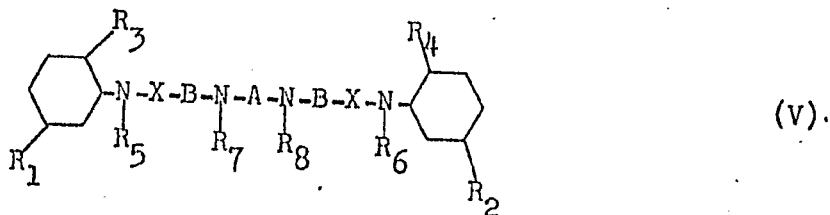


donde los dos D₂ significan, cada vez, un resto fenilo sustituido por átomos de cloro o de bromo, grupos ciano, nitro o metilsulfonilo, los dos R₂₀, independientes entre si, significan un átomo de hidrógeno o un resto etilo, que esté sin sustituir o lleve átomos de cloro, grupos ciano, acetoxi, propioniloxi o metoxicarbonilo como sustituyentes, los dos R₂₁, independientes entre si, significan un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo o un grupo metilo, metoxi, acetilamino ó propionilamino, los dos R₂₂, independientes entre si, significan un átomo de hidrógeno o un grupo metoxi o etoxi, y R₂₃ significa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo o fenilo.

15. La preparación de los nuevos compuestos de fórmula (I) se efectúa por diazoción de dos moles de una amina o de una mezcla de aminas de fórmula



y copulación de los compuestos diazoicos obtenidos con un mol de un compuesto de fórmula





14 JUL 1953

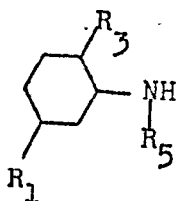
Por lo general se efectúa la copulación en medio ácido, en caso dado tamponado, bajo refrigeración, por ejemplo, a temperaturas entre -10° y +30°C, preferentemente entre 0° y 5°C. Una sustancia tampón preferente es, por ejemplo, el acetato de sodio.

5. Los componentes de copulación de fórmula (V) se pueden obtener, según el significado de los restos X, B, A, R₇ y R₈, según uno de los métodos siguientes.

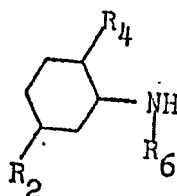
a) 1 mol de un compuesto de fórmula
halógeno-X-B-N-A-N-B-X-halógeno

10. $R_7 \quad R_8$

donde halógeno significa un átomo de cloro o de bromo, se hace reaccionar con 1 mol de un compuesto de fórmula



y con 1 mol de un compuesto de fórmula



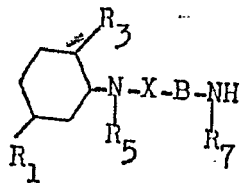
en agua o en un disolvente orgánico indiferente, preferentemente a temperaturas entre 50° y 200°C, en caso dado, bajo presión.

15. Como disolventes orgánicos indiferentes entran en consideración, por ejemplo, tolueno, dioxano, xileno, nitrobenzeno o clorobenzenos. Aceptores de ácido preferentes son, entre otros, los carbonatos, bicarbonatos ó acetatos alcalinos ó óxido de magnesio.

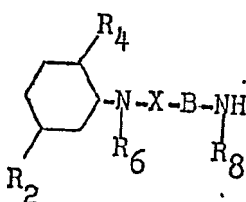
20.



b) 1 Mol de un compuesto de fórmula



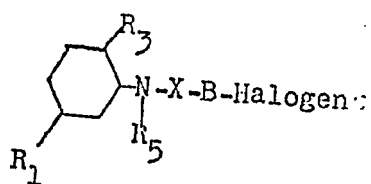
y 1 mol de un compuesto de fórmula



5.

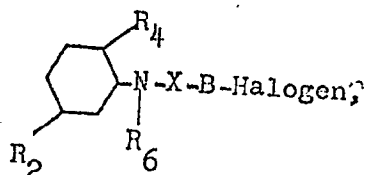
se hacen reaccionar con 1 mol de un aldehído alifático o aromático, en presencia de un ácido mineral diluido, preferentemente, ácido sulfúrico o un ácido alcánoico, por ejemplo, ácido acético glacial, en presencia de un poco de ácido sulfúrico (véase sobre esto: E. Schraufstötter et al. Z. f. Naturforschung, 17 b(1962), páginas 505-516), en caso dado a temperatura más elevada.

c) 1 mol de un compuesto de fórmula



10.

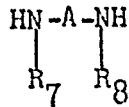
y 1 mol de un compuesto de fórmula





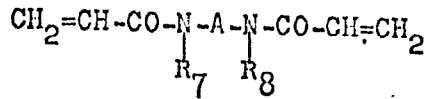
14 JUL 1969

donde halógeno significa también cloro o bromo, se hacen reaccionar, preferentemente en presencia de un aceptor de ácido, con 1 mol de un compuesto de fórmula

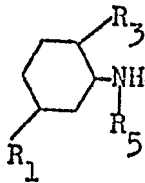


como descrito bajo a), pero a temperaturas entre 0° y 100°C.

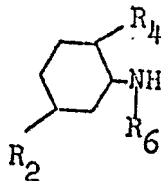
5. d) 1 mol de un compuesto de fórmula



se hace reaccionar, en caso dado en presencia de un catalizador, con 1 mol de un compuesto de fórmula



y 1 mol de un compuesto de fórmula



a temperaturas entre 50° y 200°C, en caso dado bajo presión.

10. Catalizadores adecuados son, por ejemplo, los ácidos al-



canoicos de bajo peso molecular (conteniendo 1 - 4 átomos de carbono), especialmente el ácido acético glacial.

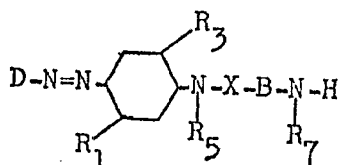
Los compuestos azoicos de fórmula (I) se pueden obtener también si 1 mol de un aldehído de fórmula

5.



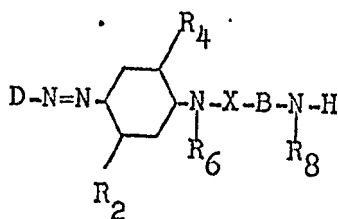
(VI)

se condensa con una mezcla de 1 mol de un compuesto azoico de fórmula



(VII)

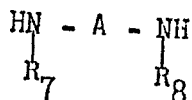
y 1 mol de un compuesto azoico de fórmula



(VIII)

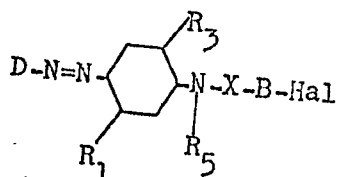
10.

Además, los compuestos azoicos de fórmula (I), se pueden obtener si 1 mol de una diamina de fórmula



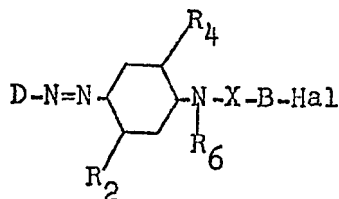
(IX)

se condensa con una mezcla de 1 mol de un compuesto azoico de fórmula



(X)

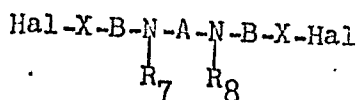
y 1 mol de un compuesto azoico de fórmula



(XI),

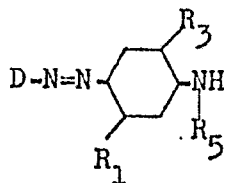
significando en las fórmulas (X) y (XI) Hal un átomo de cloro ó de bromo.

Los compuestos azoicos de fórmula (I) se obtienen también si 1 mol de un compuesto de fórmula



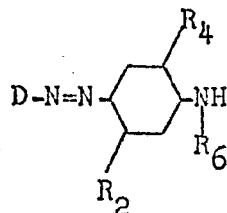
(XII),

5. donde Hal significa un átomo de cloro o de bromo, se condensa con una mezcla de 1 mol de un compuesto azoico de fórmula



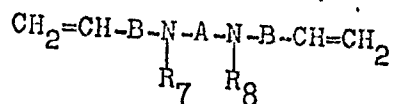
(XIII)

y 1 mol de un compuesto azoico de fórmula



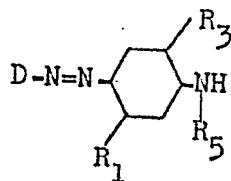
(XIV)

Finalmente se obtienen los compuestos azoicos de fórmula (I), también, si 1 mol de un compuesto de fórmula



(XVI)

10. se hace reaccionar con una mezcla de 1 mol de un compuesto azoico de fórmula

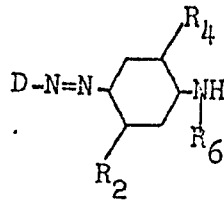


(XVII)

14 38



y 1 mol de un compuesto azoico de fórmula



(XVIII)

disuelto en un ácido graso conteniendo 1 - 4 átomos de carbono, a temperaturas entre 70° y 150°C. Como ácido graso se da preferencia al ácido acético (ácido acético glacial).

5. La reacción de un aldehído de fórmula (VI) con los compuestos de las fórmulas (VII) y (VIII) se efectúa preferentemente en presencia de un ácido mineral diluido, preferentemente ácido sulfúrico o un ácido alcanoico conteniendo 2 - 4 átomos de carbono, por ejemplo, ácido acético glacial, en presencia de un poco de ácido sulfúrico.
- 10.

La reacción de la diamina de fórmula (IX) con los compuestos de las fórmulas (X) y (XI) se efectúa, por lo general, a temperaturas entre 0° y 100°C en agua o en un disolvente orgánico indiferente, preferentemente en presencia de un aceptor de ácido, en caso necesario, bajo presión.

15. Como disolventes orgánicos indiferentes entran en consideración, por ejemplo, tolueno, dioxano, xileno, nitrobenzono o clorobencenos. Aceptores de ácido preferentes son, entre otros, los carbonatos, bicarbonatos o acetatos alcalinos o el óxido de magnesio.
- 20.

Es especialmente ventajoso transformar los nuevos colorantes, así obtenidos, antes de su empleo, en preparados para el te-



L. 1969

ñido. La elaboración e preparados para el teñido se efectua en forma generalmente conocida, por ejemplo, mediante molturación en presencia de agentes de dispersión y/o de carga. Con los preparados, en caso dado secados en vacío o por pulverización, se puede teñir, impregnar o estampar, después de agregar más o menos agua, en así llamada flota larga o corta.

5.

Los colorantes penetran, desde suspensión acuosa, excelentemente en los materiales textiles de sustancias orgánicas, de alto peso molecular, hidrófobas, total o semi-sintéticas. Son especialmente adecuados para teñir o estampar material textil de poliésteres aromáticos, lineales, así como de $2\frac{1}{2}$ -acetato de celulosa, triacetato de celulosa y poliamidas sintéticas. También las poliolefinas se pueden teñir con ellos.

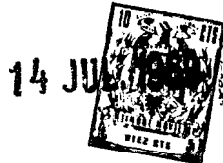
10.

Se tiñe o estampa según procedimientos en si conocidos, por ejemplo, según los procedimientos descritos en la patente francesa nº 1 445 371. Los teñidos obtenidos tienen unas solididades extraordinarias, por ejemplo, una excelente solidez a la termofijación, al sublimado, al plisado, a los gases de humos, al sobreteñido, a la limpieza en seco, al cloro y al mojado, por ejemplo, al agua, al lavado y al sudor. Son extraordinariamente estables a los efectos de los distintos procedimientos de planchado permanente. La causticidad y la reserva de lana y algodón son buenas. Es excelente su solidez a la luz, también en las tonalidades claras, de manera que los nuevos colorantes también son adecuados como componentes de mezcla para la preparación de tonalidades de modo de color pastel. Los colorantes son estables al hervor a temperaturas hasta 220°C como mínimo y especialmente

15.

20.

25.



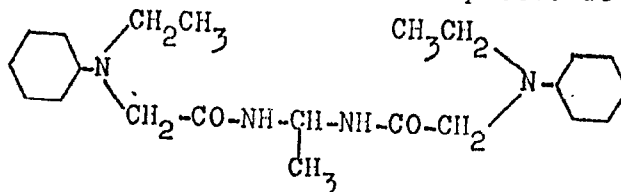
a 80° hasta 140°C. Esta estabilidad no se influencia en forma desfavorable, ni por la proporción de flota, ni por la presencia de aceleradores del teñido.

5. Los representantes de color azul son, en combinación con reducidas cantidades de colorantes rojos, adecuados para la preparación de teñidos baratos de tonalidades azul marino, sólidos a la luz, al lavado, al sudor, al cloro, al sublimado, al plisado y a la termofijación, así como al mordiente, y junto con colorantes rojos y amarillos para la preparación de teñidos negros sólidos.

10. Las partes mencionadas en los ejemplos siguientes son partes en peso y los porcentajes porcentos en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

Ejemplo 1

15. A 120 partes de ácido sulfúrico concentrado se agregan, a 60 - 70°, agitando fuertemente, lentamente 6,9 partes de nitrato de sodio. Se agita aún durante 10 minutos a 60°, se enfría entonces a 10° y, a esta temperatura, se agregan 16,3 partes de 2-amino-5-nitrobenzocitrilo. Después de 3 horas ha terminado la diazocación. La solución de sal diazoica ácido sulfúrico se vierte a una mezcla de 19,1 partes del compuesto de fórmula



20. 100 partes de ácido acético glacial, 750 partes de hielo y 10 partes de ácido aminosulfónico. La copulación se termina en medio ácido mediante amortiguación con acetato de sodio a un pli de 2,0 - 2,5. El colorante se forma inmediatamente y se precipita.

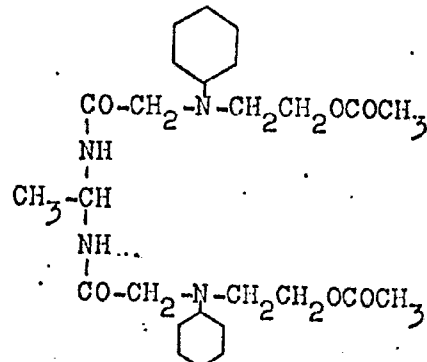


1969

Este se filtra, se lava hasta estar libre de ácido y se seca. El colorante, así obtenido, tiñe las fibras sintéticas en tonalidades rojo-rubí de excelentes solidez.

Ejemplo 2

- 5. A 240 partes de ácido sulfúrico concentrado se agregan, a 60 - 70°, agitando fuertemente, lentamente 13,8 partes de nitrato de sodio. Se agita aún durante 10 minutos a 60°, se enfría entonces a 10° y, a 10-20°, se agregan 200 partes de ácido acético glacial y, después, 20,7 partes de 2,6-dicloro-4-nitro-1-amino-benceno, 29,6 partes de 2,6-dibromo-4-nitro-1-aminobenceno y 200 partes de ácido acético glacial. Se agita durante 3 horas a 10 - 12° y la solución de sal diazoica se vierte a una mezcla de 99,6 partes del compuesto de fórmula



- 15. 200 partes de ácido acético glacial, 800 partes de hielo y 20 partes de ácido aminosulfónico. La copulación se termina en medio ácido mediante amortiguación con acetato de sodio a un pH de 2,0 a 2,5. El colorante se forma muy rápidamente y se precipita. Este se separa por filtración, se lava hasta estar libre de ácido y se seca. La mezcla de colorantes así obtenida tiñe las fibras sintéticas en tonalidades marrón-amarillo de excelentes solidez.
- 20.

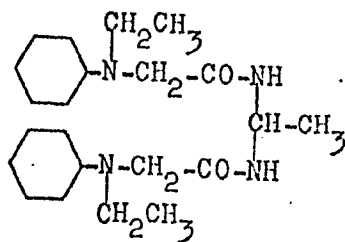


Ejemplo 3

a) Preparación del componente de copulación.

Una mezcla de 279 partes de cloroacetamida, 80 partes de peraldehido y 12 partes de ácido sulfúrico al 10 % se calienta durante 1 hora en el baño María (temperatura del baño: 95 - 100°). Después se agregan 2000 partes de agua, se disuelve en caliente y se filtra para aclarar. Al enfriar el filtrado cristaliza la etilen-bis-cloroacetamida en agujas blancas y largas. Después de enfriar bien se aspira y se lava ulteriormente con agua.

10. 42,6 partes de la etilen-bis-cloroacetamida obtenida, 37 partes de óxido de magnesio, 50 partes de monoetilamina y 1000 partes de dioxano se vierten en un autoclave y se agita durante 12 - 15 horas a 140 - 150°. Después se deja enfriar la mezcla de reacción, el óxido de magnesio sin consumir así como el cloruro de magnesio formado se separan por filtración y la solución obtenida se evapora. El residuo se somete a una destilación en vacío, con lo que se separa por destilación la monoetilamina en exceso quedando el componente de copulación de fórmula



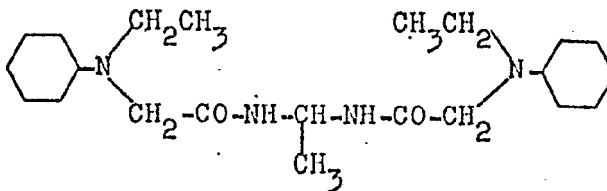
b) Preparación del colorante.

20. A 120 partes de ácido sulfúrico concentrado se agregan, a 60 - 70°, agitando fuertemente, lentamente 6,9 partes de nitrato de sodio. Se agita aún durante 10 minutos a 60°, se enfría entonces a 10° y, a 10 - 20°, se agregan 100 partes de ácido acético.



co glacial y después 20,7 partes de 2,6-dicloro-4-nitro-1-amino-benceno y nuevamente 100 partes de ácido acético glacial. Se agita durante 3 horas a 10 - 12° y la solución de sal diazoica obtenida se vierte a una mezcla de 19,1 partes del compuesto de fórmula

5.



100 partes de ácido acético glacial, 750 partes de hielo y 10 partes de ácido aminosulfónico. La copulación se termina en medio ácido mediante amortiguación con acetato de sodio a un pH de 2,0 - 2,5. El colorante se forma inmediatamente y se precipita. Este se separa por filtración, se lava hasta estar libre de ácido y se seca. El colorante así obtenido tinte las fibras sintéticas en tonalidades marrón-amarillo de excelentes solidez.

10.

Ejemplo 4

a) Preparación del componente de copulación.

15.

En una solución de 4 partes de carbonato potásico en 162 partes de formaldehído al 40 % se introducen, bajo agitación, 200 partes de monocloroacetamida finamente pulverizada. Se calienta débilmente en el baño María hasta que se haya formado una solución clara. Después se vuelve a dejar enfriar, con lo que se forma una pulpa de cristal espesa. La N-metilol-cloroacetamida formada se separa por filtración, se recristaliza en acetona o benceno y se seca.

20.

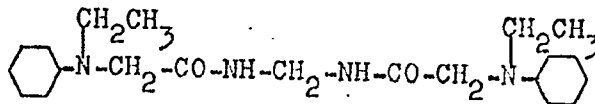
100 partes de N-metilol-cloroacetamida se disuelven, bajo enfriamiento, a 20-25° en 250 partes de ácido sulfúrico concentrado. Esta solución se deja reposar durante la noche y después se

25.



vierte la masa de reacción sobre 2000 partes de hielo, con lo que se precipita la metilen-bis-cloroacetamida. El producto precipitado se separa por filtración, se lava con poca agua fría y se recristaliza en alcohol. La metilen-bis-cloroacetamida pura se precipita en forma de plaquitas blancas del punto de fusión 175°.

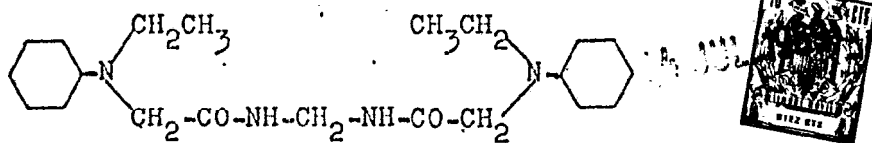
39,8 partes de la metilen-bis-cloroacetamida obtenida, 50 partes de monoetilnilina, 32 partes de óxido de magnesio y 1000 partes de dioxeno se introducen en un autoclave y se agita, durante 12 - 15 horas, a 140 - 150°. Después se deja enfriar la mezcla de reacción y se filtra. El filtrado se evapora y el producto residual se limpia por separación por destilación de la monoetilnilina sin consumir. El producto que queda corresponde a la fórmula



15. b) Preparación del colorante

A 120 partes de ácido sulfúrico concentrado se agregan, a 60 - 70°, agitando fuertemente, 6,9 partes de nitrito de sodio. Se agita aún durante 10 minutos y, a 60°, se introducen lentamente 20,6 partes de 1-amino-2-cloro-4-metilsulfonilbenceno. La temperatura se mantiene durante 30 hasta 40 minutos a 60° y después se enfría a temperatura ambiente. La solución de sal diazoica ob-

tenido se vierte a una mezcla de 18,4 partes del compuesto preparado según el método de arriba, de fórmula



300 partes de ácido acético glacial, 750 partes de hielo y 10 partes de ácido aminosulfónico. La copulación se termina en medio ácido mediante amortiguación con acetato de sodio a un pH de 2,0 - 2,5. El colorante se forma muy rápidamente y se precipita. Este se separa por filtración, se lava hasta estar libre de ácido y se seca. El colorante así obtenido tiñe las fibras sintéticas en tonalidades naranja de excelentes solideces.

10. Instrucciones de tñido 1

7 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 se mol turan con 4 partes de sodio dinitilmetanodisulfónico, 4 partes de cetilsulfato de sodio y 7 partes de sulfato de sodio en un molino de bolas, durante 48 horas hasta obtener un polvo fino.

15. 2 partes del preparado de tñido así obtenido se dispersan en 3000 partes de agua, que contienen 3 partes de una solución al 30 % de un aceite de ricino altamente sulfonado y 20 partes de una emulsión de un benceno clorado. A 20 - 25° se introducen 100 partes de tejido de fibra de poliéster "Decron" (Marca registrada

20. el baño se calienta en unos 30 minutos a 95 - 100° y se tiñe durante 1 hora a 95 - 100°. El material de tñido se seca del baño, se enjuaga, se saponifica durante 15 minutos, a 70°, con una so-

lución al 0,1 % de un alquilienilpoliglicoléter, se enjuaga de nuevo y se seca. Se obtiene un tejido rojo rubí de excelentes solidez.



Instrucciones de teñido 2

5. 30 partes de la mezcla de colorantes, obtenida según el ejemplo 2, se moliden con 40 partes de sodio dinaftilmetanodisulfónico, 50 partes de cetilsulfato sódico y 50 partes de sulfato sódico anhidro en un molino de bolas, durante 48 horas hasta obtener un polvo fino.
10. A 4 partes del preparado de teñido así obtenido en 1000 partes de agua calentada a 40 - 50° se agregan 100 partes de material de fibras de poliéster "Terylene" (Marca registrada) y se calienta lentamente. Se tiñe aproximadamente durante 60 minutos bajo presión, a 130°, y después de enjuagar, saponificar, enjuagar y secar se obtiene un tejido marrón-amarillo de excelentes solidez.
- 15.

Instrucciones de teñido 3

- Una suspensión acuosa, finamente dispersa, de 30 partes de la mezcla de colorantes obtenida según el ejemplo 2, 70 partes de sodio dinaftilmetanodisulfónico y 3 partes de alginato de sodio se completa con agua a 1000 partes y se mezcla bien. Un tejido de poliéster se fondea con la flota de impregnación obtenida a 20°, se seca con aire calentado a 60 - 100° y a continuación se trata durante 60 segundos con aire caliente, secado a 230°.
- 20.
25. Después se enjuaga el tejido, se saponifica, se vuelve a enjuagar

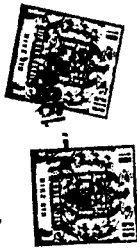
y se seca. Se obtiene un teñido igualado, marrón-amarillo, de buenas solidez.



Instrucciones de teñido 4

5. 7 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 se moliduran con 4 partes de sodio dinitilmetanodisulfónico, 4 partes de cetilsulfato sódico y 5 partes de sulfato sódico anhidro en un molino de bolas durante 48 horas hasta obtener un polvo fino.
10. 2 partes del preparado de teñido así obtenido se dispersan en 3000 partes de agua, que contiene 3 partes de una solución al 30 % de un aceite de ricino altamente sulfonado. A 20 - 25° se introducen 100 partes de tejido de fibras de 2½-acetato de celulosa y el baño se calienta en unos 30 minutos a 80 - 82°. Seguidamente se tiñe durante 1 hora a 80-82°. El material teñido se seca del baño, se enjuaga, se saponifica, se vuelve a enjuagar y después se seca. Se obtiene un teñido rojo rubí de buenas solidez.
- 15.

En la tabla siguiente se indican las fórmulas de otros colorantes según la presente invención.

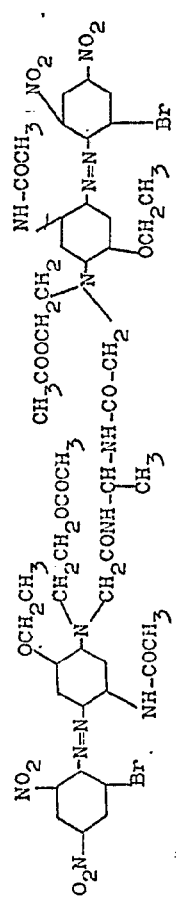


Tenacidad sobre poliéster

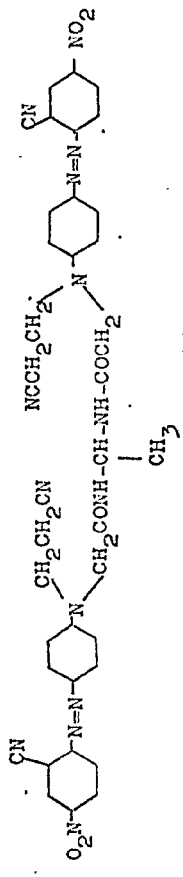
Colorante

Ejemplo nº

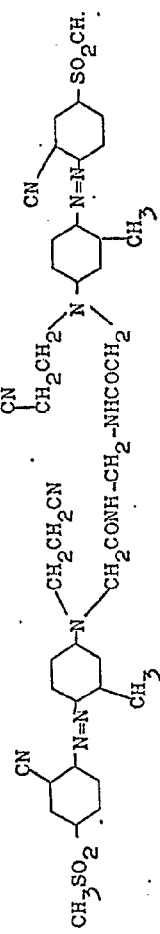
azul



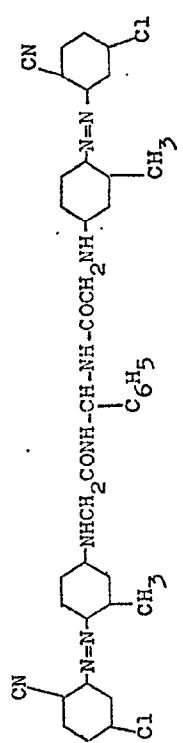
rojo



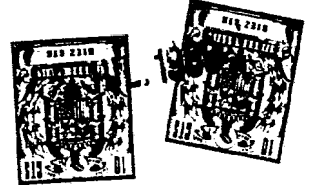
rojo rubí



negro

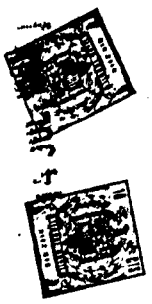


Ejemplo nº	Colorante	Tonel polié
3		rojo
4		rojo
5		rojo
6		rojo



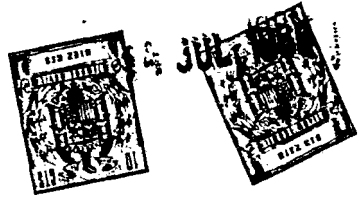
Tonalidad sobre
poliéster

O_2	azul
O_2	rojo
$SO_2CH.$	rojo rubí
	naranja



Ejemplo n ^o	Colorante	Toneliced sobre poliéster
7		azul
8		marrón-amarillo
9		violeta
10		rojo

Ejemplo nº	Colorante	Tonali políes
7		az
8		marrón
9		violeta
10		rojo



Tonalidad sobre
poliéster

~~NO~~ azul

marrón-amarillo

violete

CH. rojo



Ejemplo n.º	Colorante	Tonelidos sobre poliéster
11		azul
12		azul
13		rojo rubí
14		escarlata

Ejemplo nº	Colorante	Tonali políes
11		az
12		az
13		rojo
14		esc.



Tonalidad sobre
poliéster

azul

azul

rojo rubí

CH₃

escarlata



Ejemplo No.	Colorante	Tonelidad sobre poliéster
15		rojo
16		rojo rubí
17		naranja
18		marrón-amarillo

Ejemplo nº	Colorante	Tonel: polié:
15		ro
16		roj
17		nari
18		marrón



Tonalidad sobre
poliéster

rojo

O₂ rojo rubí

H₃ naranja

marrón-amarillo



Ejemplo nº	Colorante	Tonelidad sobre poliéster
19		marrón-amarillo
20		escarlata
21		marrón-amarillo

Ejemplo nº	Colorante	Tonelli poliés
19		marrón
20		es
21		marrón



Tonalidad sobre
poliéster

marrón-amarillo

escarlate

marrón-amarillo



Ejemplo No.	Colorante	Tonalidad sobre poliéster
22		naranja-amarillo
23		naranja
24		naranja
25		naranja

Ejemplo no	Colorante	Tonelli poliés
22		marrón
23		mari
24		mari
25		mari



Tonalidad sobre
poliéster

2 marrón-amarillo

marrón

marrón

2 marrón



Ejemplo nº	Colorante	Tonalidad sobre poliéster
26		naranja
27		amarillo
28		rojo anaranjado
29		marrón

Ejemplo nº	Colorante	Tonéico poliést
26		na:
27		am.
28		rojo :
29		m



Tonificado sobre
poliéster

naranja

amarillo

rojo anaranjado

rojo

Emplo n°	Colorante	Tonelli polis
30		na1
31		r
32		na1 2
33		r



Tonalidad sobre
poliéster

naranja

N-OH naranja

(CH₂)₂ | naranja

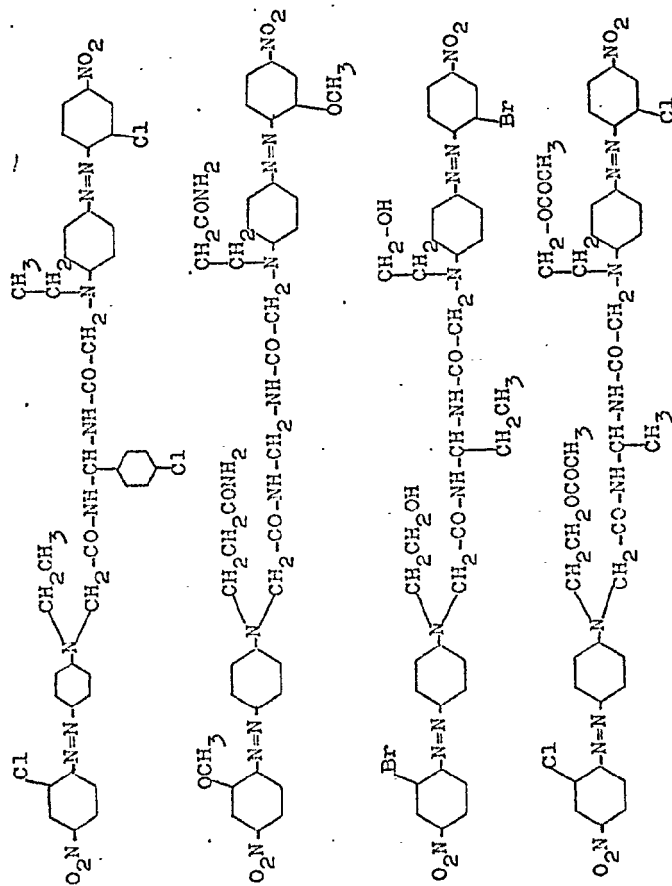
rojo



Formulados sobre poliéster

Colorante

Ejemplo nº



escarlata

escarlata

escarlata

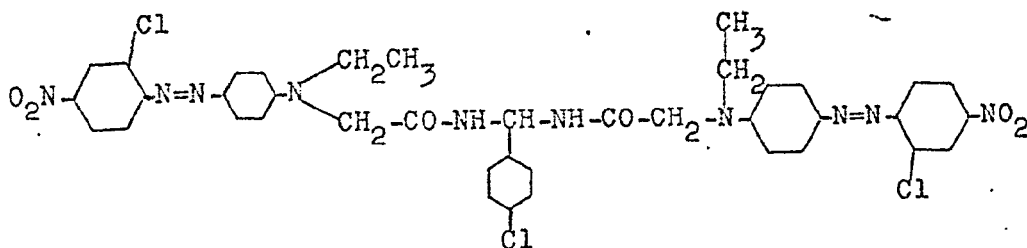
escarlata

Ejemplo
nº

Colorante

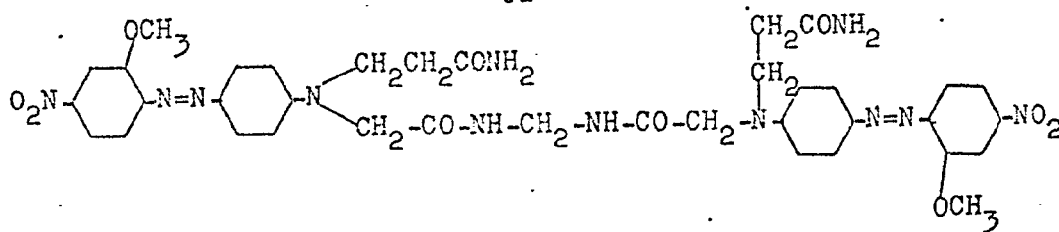
Tonali
polis

34.



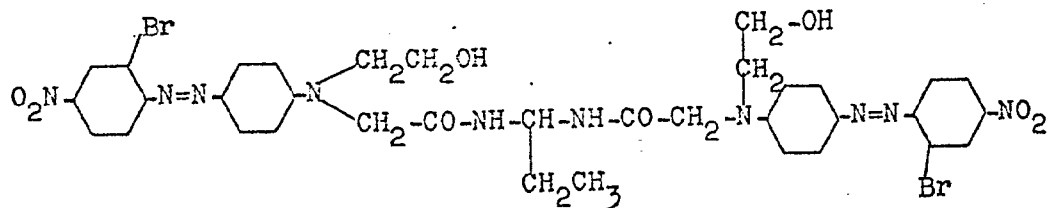
escarl.

35



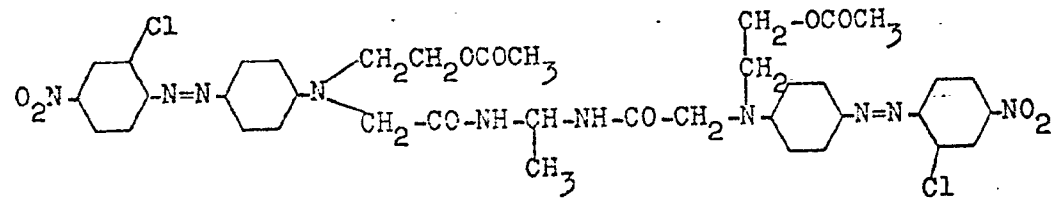
escarl.

36



escarl.

37



escarl.



Tenacidad sobre
poliéster

escarlata

escarlata

escarlata

escarlata



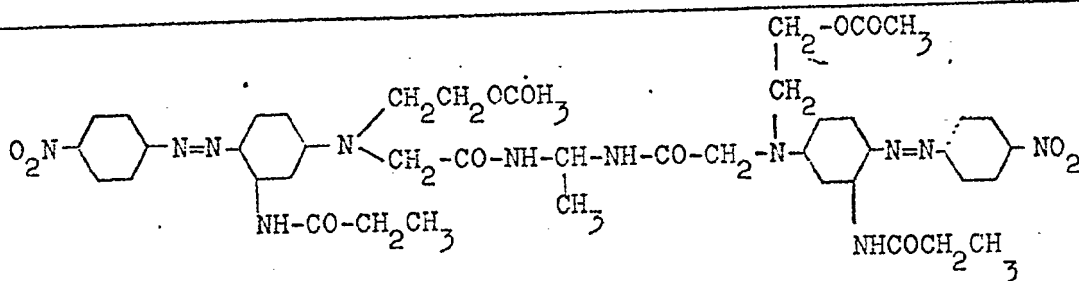
Ejemplo n.º	Colorante	Tonelidad sobre poliéster
38		escarlata
39		rojo
40		violeta

Ejemplo
nº

Colorante

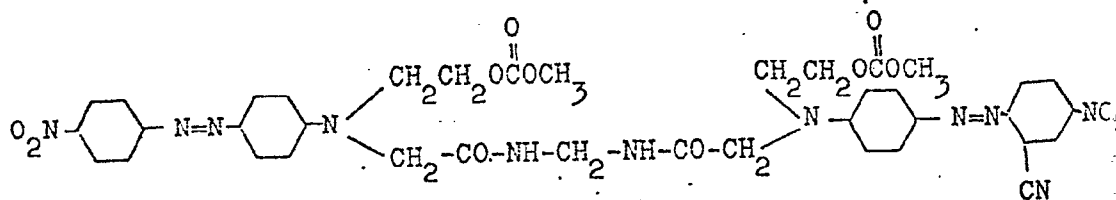
Tonalidad
poliédrica

38



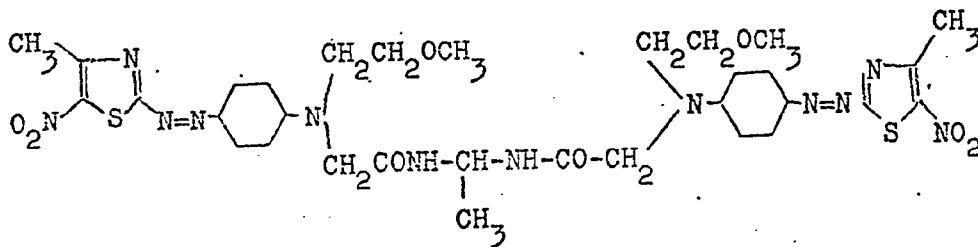
esc

39



roj

40



viol



Tonellada sobre
poliéster

escarlata

rojo

violeta



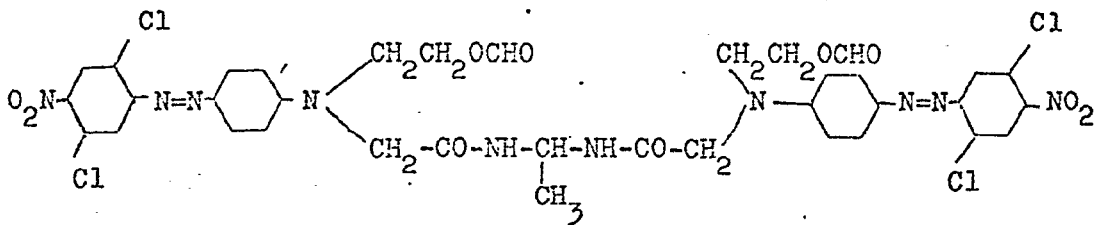
Ejemplo no.	Colorante	Fonolidad sobre poliéster
41		<p>escarlata</p>
42		<p>rojo</p>
43		<p>naranja</p>

Ejemplo nº

Colorante

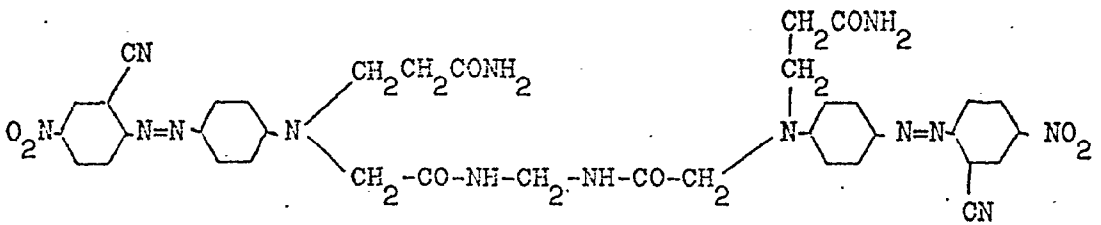
Tona. polio

41



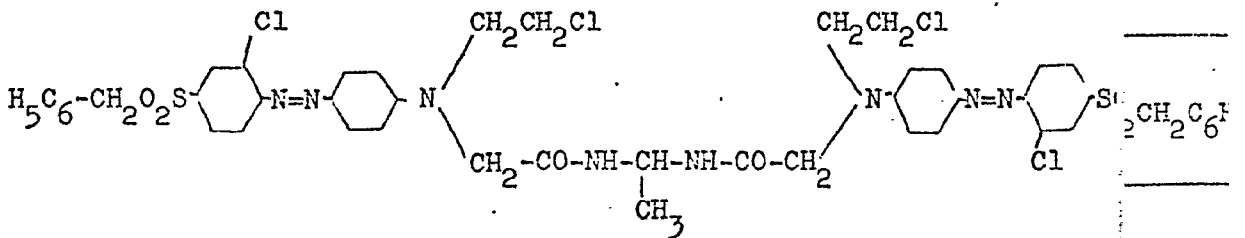
es

42



ro

43



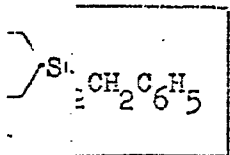


Tonalidad sobre poliéster

1

102 escarlata

102 rojo



naranja



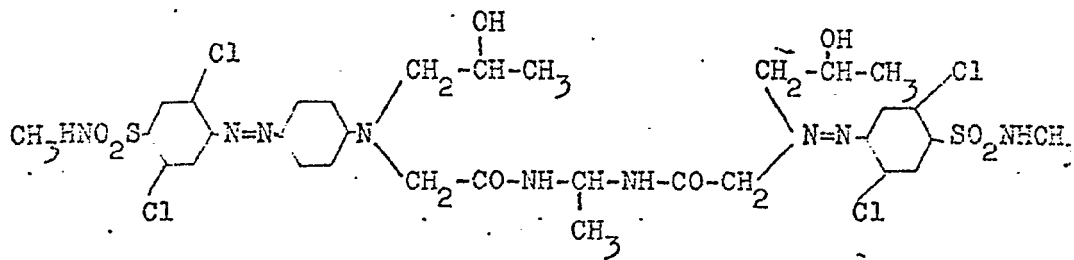
Ejemplar n.º	Colorante	Formulado sobre poliéster
44		escarlata
45		marrón
46		rojo rubí

Ejemplo
nº

Colorante

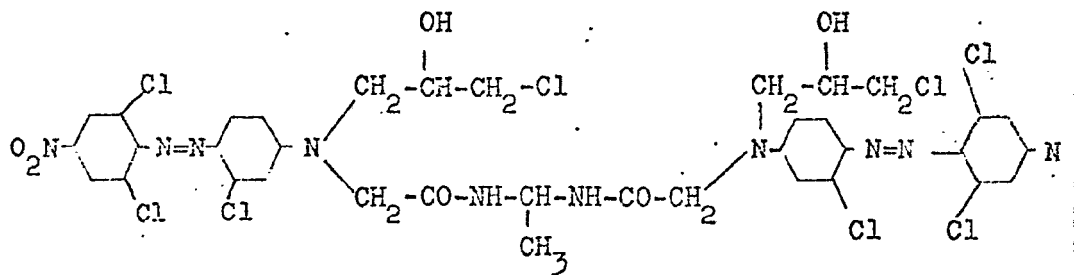
Tone
pali

44



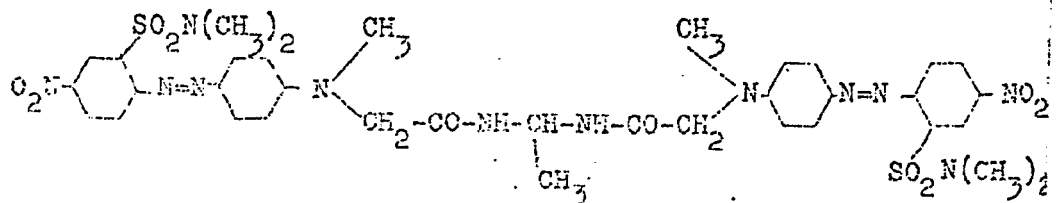
esc

45



mar:

46



roj



Tonalidad sobre
poliéster

escarlata

marrón

rojo rubí



Tonalidad sobre Poliéster

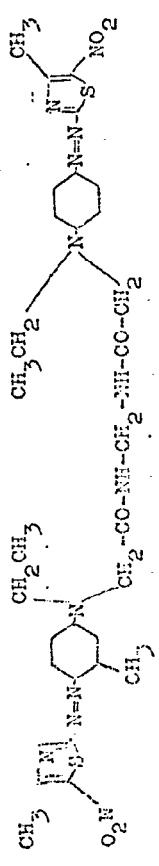
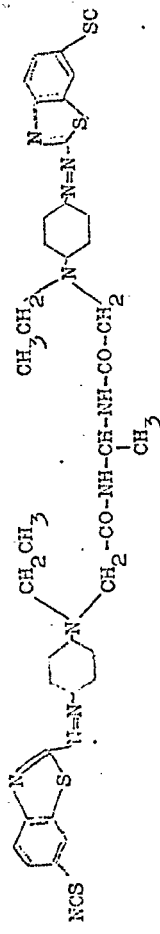
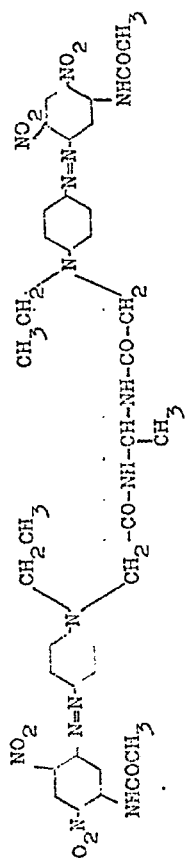
Colorante

Ejemplar no

violeta

rojo

violeta



Ejemplo nº	Colorante	Tonelico paliést
47		viol
48		rojo
49		vio



Tonalized sobre
poliéster

violeta

rojo

SC

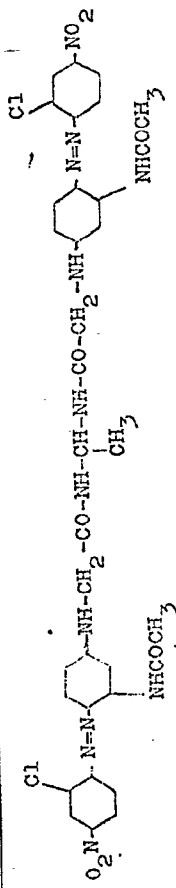
violeta



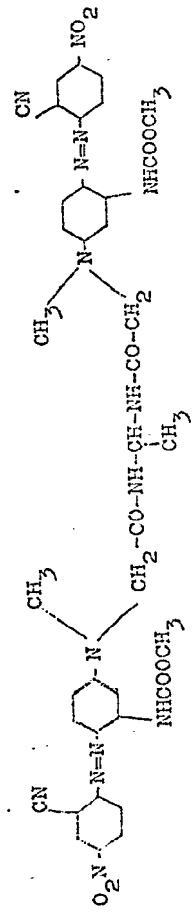
Tonalidad sobre
poliéster

Colorante

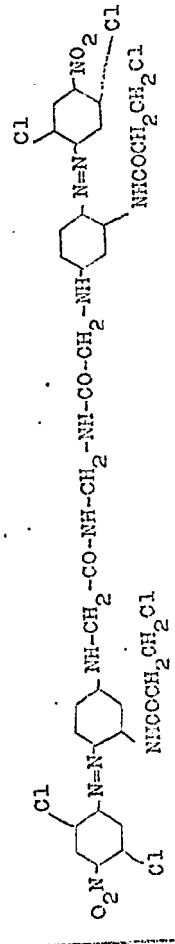
Ejemplo
n.º



rojo

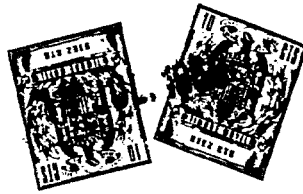


rojo



rojo rubí

jemplo nº	Colorante	Tonali políes
50		rojo
51		rojo
52		rojo



Tonalidad sobre
poliéster

rojo

rojo

rojo rubí

Ejemplo nº	Colorante	Tono sobre papel
53		amar.
54		rojo
55		naranja



Tensilidad
sobre
poliéster

amarillo

marrón

marrón-amarillo

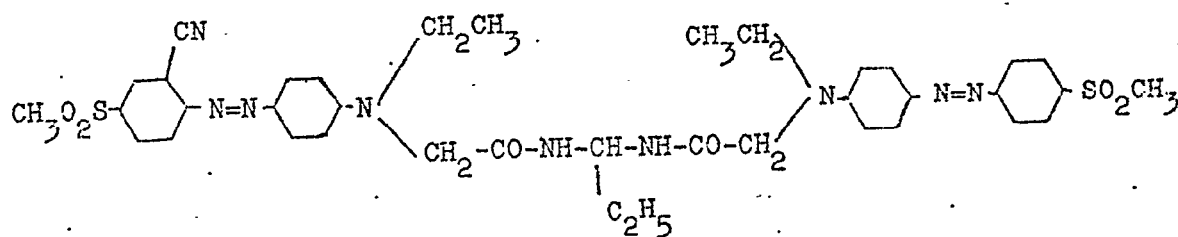
Ejemplo no.	Colorante	Tonelido sobre poliéster
56		rojo
57		naranja
58		violeta

Emplo
nº

Colorante

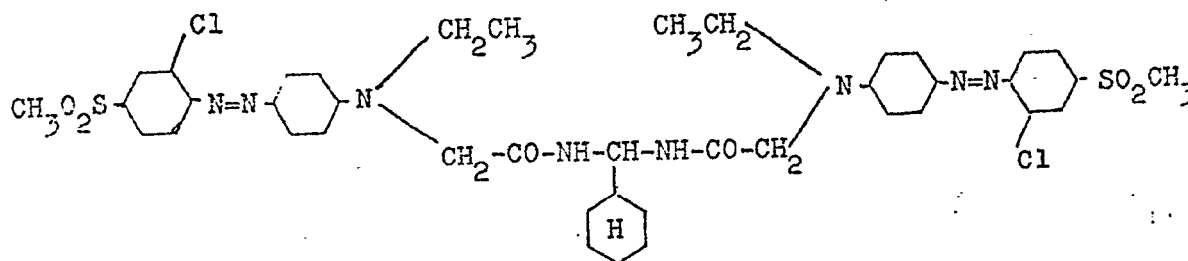
Tona
sur
poli

56



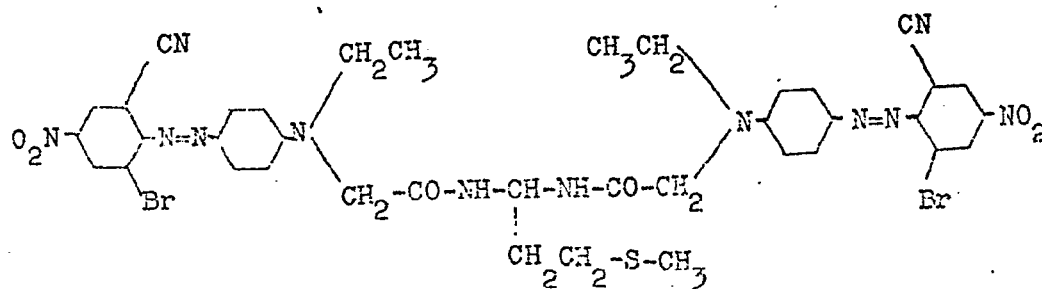
roj

57



ner

58



vi

Tonalidad
sobre
poliéster

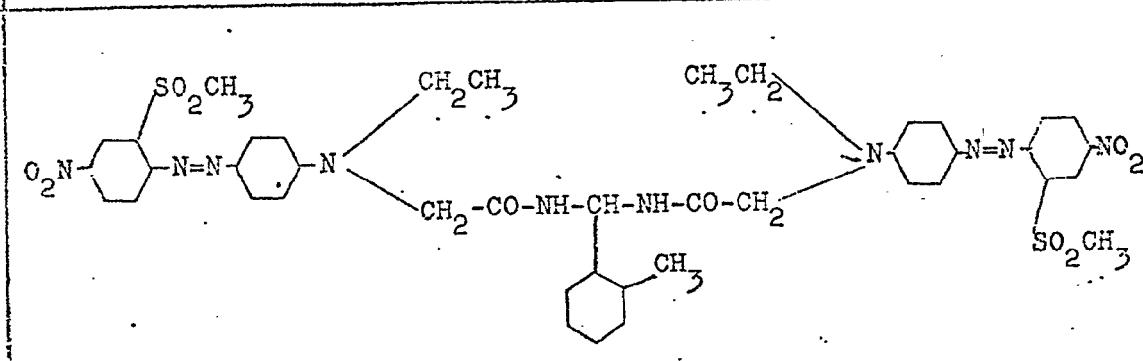
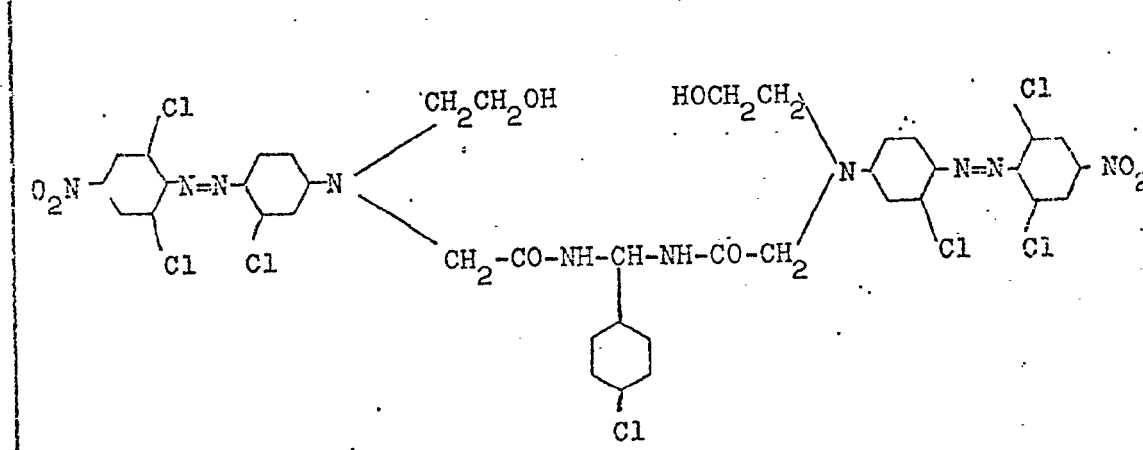
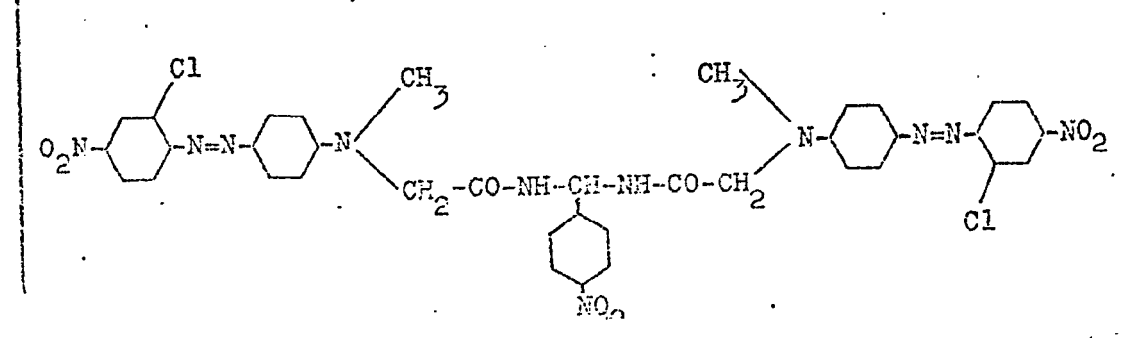
rojo

naranja

violeta



Ejemplo N°	Colorante	Tonelidad sobre poliéster
59		rojo
60		naranja
61		naranja

Ejemplo nº	Colorante	To so po
59		rc
60		es
61		n

7.



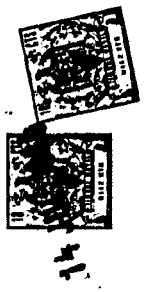
Tensiledo
sobre
poliéster

0₂ rojo

3

10₂ marrón

naranja



Ejemplo n.º	Colorante	Tenacidad sobre poliéster
62		rojo escarlata
63		violeta
64		naranja-amarillo

Ejemplo nº	Colorante	P.C.F. sol. po.
62	<p>Chemical structure 62: A bis-azo dye. It features two 2,4-dichloro-6-nitrophenyl rings connected by a central azo group (-N=N-) to a central piperazine ring. The piperazine ring is substituted with two ethyl groups (-CH₂CH₃) and a central chain: -CH₂-CO-NH-CH(N-methoxyphenyl)-NH-CO-CH₂-.</p>	roj
63	<p>Chemical structure 63: A bis-azo dye. It features two 2,4-dichloro-6-nitrophenyl rings connected by a central azo group (-N=N-) to a central piperazine ring. The piperazine ring is substituted with two ethyl groups (-CH₂CH₃) and a central chain: -CH₂-CO-NH-CH(N-acetoxyphenyl)-NH-CO-CH₂-.</p>	vi
64	<p>Chemical structure 64: A bis-azo dye. It features two 2,4-dichloro-6-nitrophenyl rings connected by a central azo group (-N=N-) to a central piperazine ring. The piperazine ring is substituted with two ethyl groups (-CH₂CH₂OCOCH₃) and a central chain: -CH(CH₃)-CO-NH-CH₂-NH-CO-CH(CH₃)-.</p>	roj

3



Opacidad
sobre
poliéster

rojo escarlata

cl

NO₂ violeta

O₂ marrón-amarillo



Formilid
sobre
poliester

Comp.º n.º	Colorante	Formilid sobre poliester
65 :		violeta
66		narrón-omerillo
67		naranja

Exemplo nº

Colorante

Tons
sobr
pali

65	<p>Chemical structure 65: A central chain of $\text{CH}_2\text{-CO-NH-CH-NH-CO-CH}_2$. The central CH is bonded to a 2-chloro-4-methylphenyl ring. The left CH₂ is bonded to a nitrogen atom which is part of a 4,4'-dinitro-2,2'-cyanobiphenyl group. The right CH₂ is bonded to a nitrogen atom which is part of a 4,4'-dinitro-2,2'-cyanobiphenyl group. Both nitrogen atoms also have a propyl ester chain ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$) attached.</p>	viol
66	<p>Chemical structure 66: A central chain of $\text{CH}_2\text{-CO-NH-CH-NH-CO-CH}_2$. The central CH is bonded to a benzyl group ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$). The left CH₂ is bonded to a nitrogen atom which is part of a 2,4-dichloro-1,1'-dinitro-4,4'-biphenyl group. The right CH₂ is bonded to a nitrogen atom which is part of a 2,4-dichloro-1,1'-dinitro-4,4'-biphenyl group. Both nitrogen atoms also have an ethyl group (CH_3CH_2) attached.</p>	marro
67	<p>Chemical structure 67: A central chain of $\text{CH}_2\text{-CO-NH-CH-NH-CO-CH}_2$. The central CH is bonded to a naphthalene ring. The left CH₂ is bonded to a nitrogen atom which is part of a 4,4'-dinitro-1,1'-biphenyl group. The right CH₂ is bonded to a nitrogen atom which is part of a 4,4'-dinitro-1,1'-biphenyl group. Both nitrogen atoms also have an ethyl group (CH_3CH_2) attached.</p>	mar



Tonéidad
sobre
poliéster

violeta

amarillo-amarillo

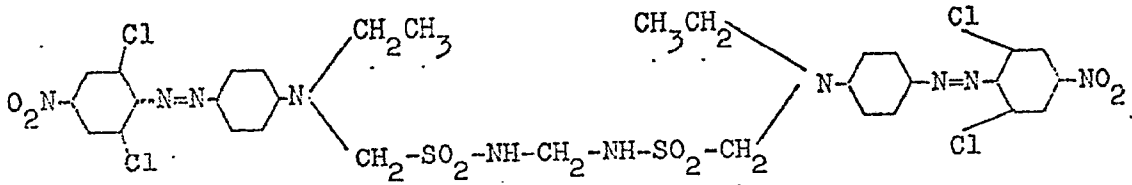
naranja

Ejemplo	Colorante	Formulación, sobre el polímero
68		amarillo-amarillo
69		violeta tirando rojo
70		rojo

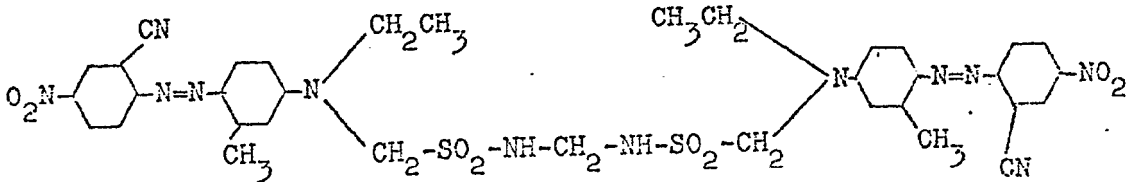
Ejemplo
nº

Colorante

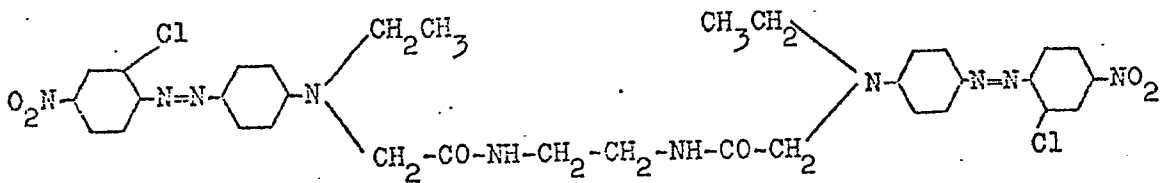
68



69



70



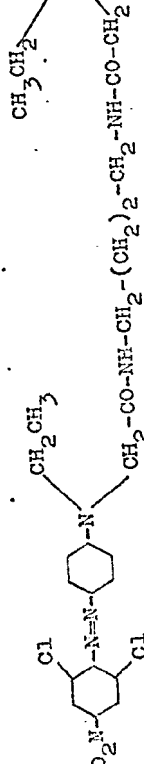
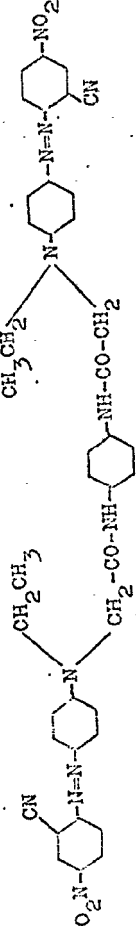
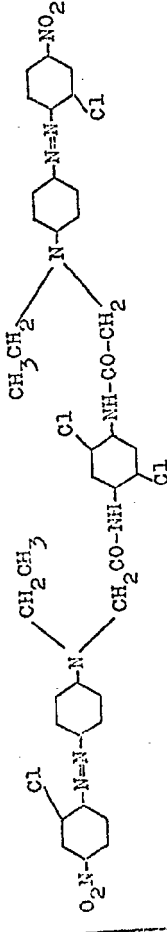
0
Fonellid
sobre
poliéster

1 marrón-amarillo

2 violeta tirando
rojo

10₂ naranja



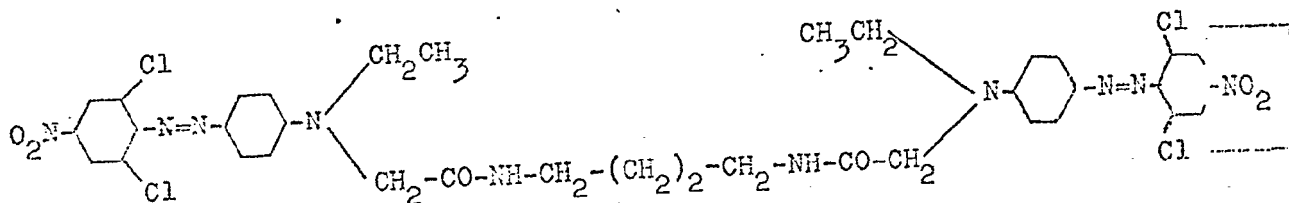
Ejemplo	Colorante	Tonelidad sobre Poliéster
71		marrón-amarillo
72		rojo rubí
73		rojo escarlata

Usplo
2

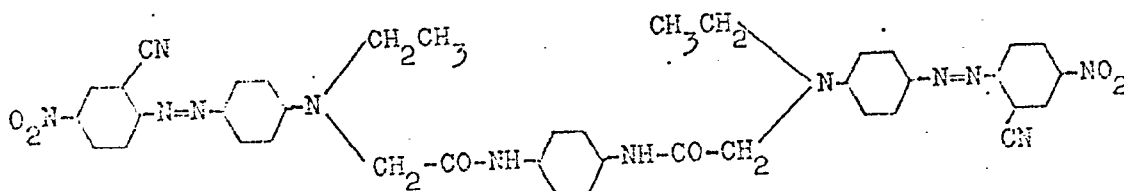
Colorante

Ton
sob
pol

71

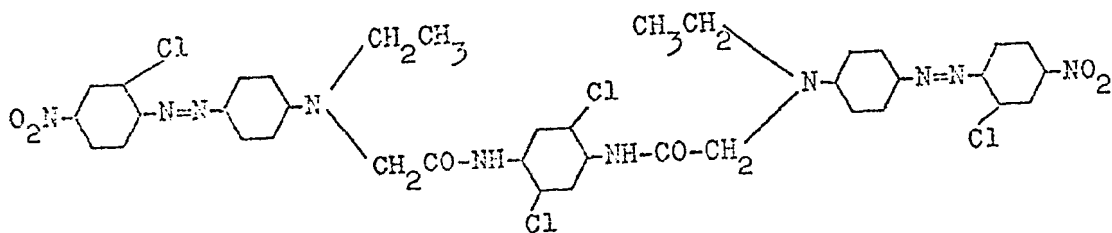


72



roj

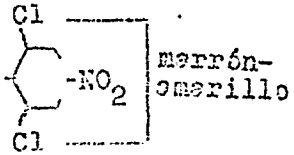
73



rojo



Tonelidad
sobre
poliéster



rojo rubí

rojo escarlata



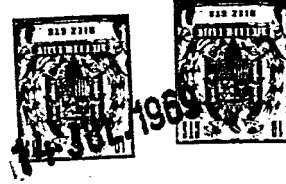
Tenidos
sobre
Poliéster

Colorante

Ejemplo
nº

74		amarillo- amarillo
75		amarillo
76		amarillo
77		amarillo- amarillo

Ejemplo nº	Colorante	For sol sol
74		m m
75		m
76		m
77		m m



Tonalidad
sobre
poliéster

marrón-
amarillo

marrón

2 marrón

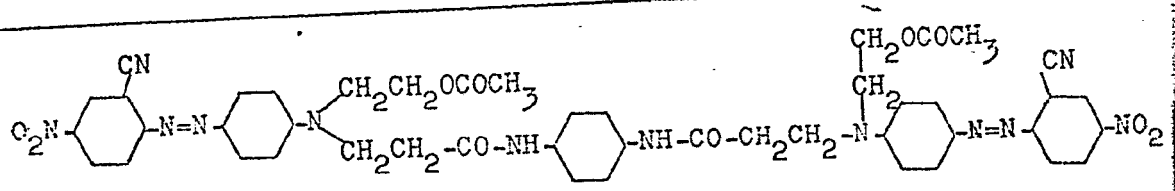
0,2 marrón-
amarillo

Ejemplo
nº

Colorante

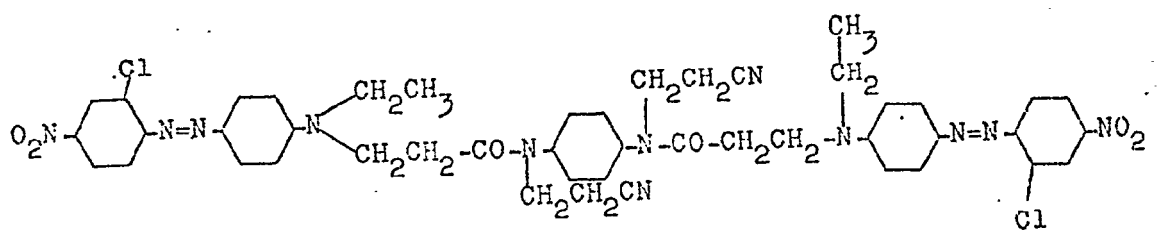
Tona
scol
pola

78



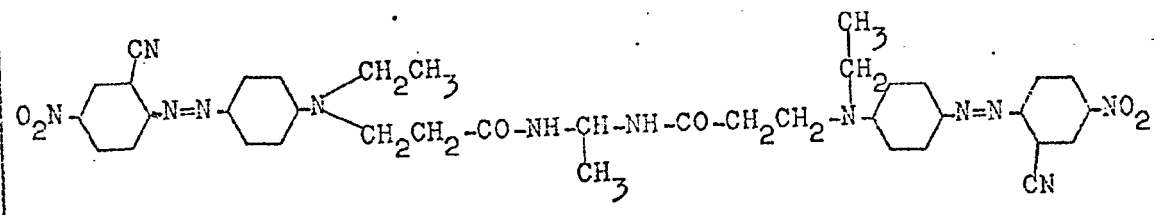
r

79



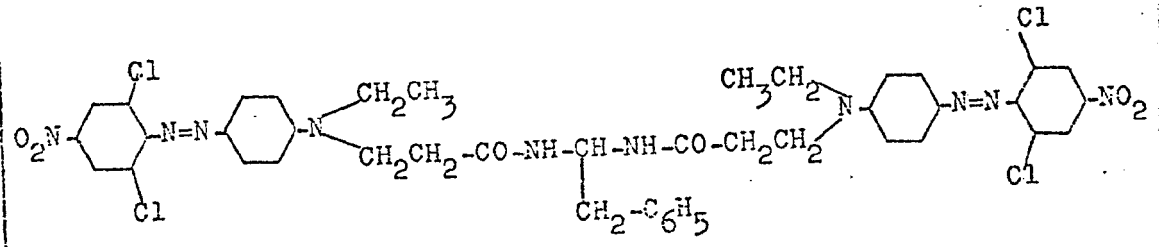
esca
rojo

80

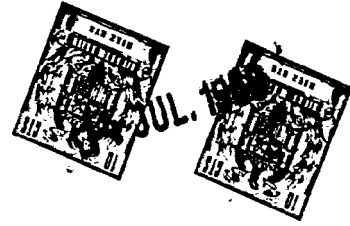


rojo

81



ambr
amar



Tenelidod
seure
poliester

rojo

2

escarlata .
rojo

2

rojo rubí

2

amarón
amarillo

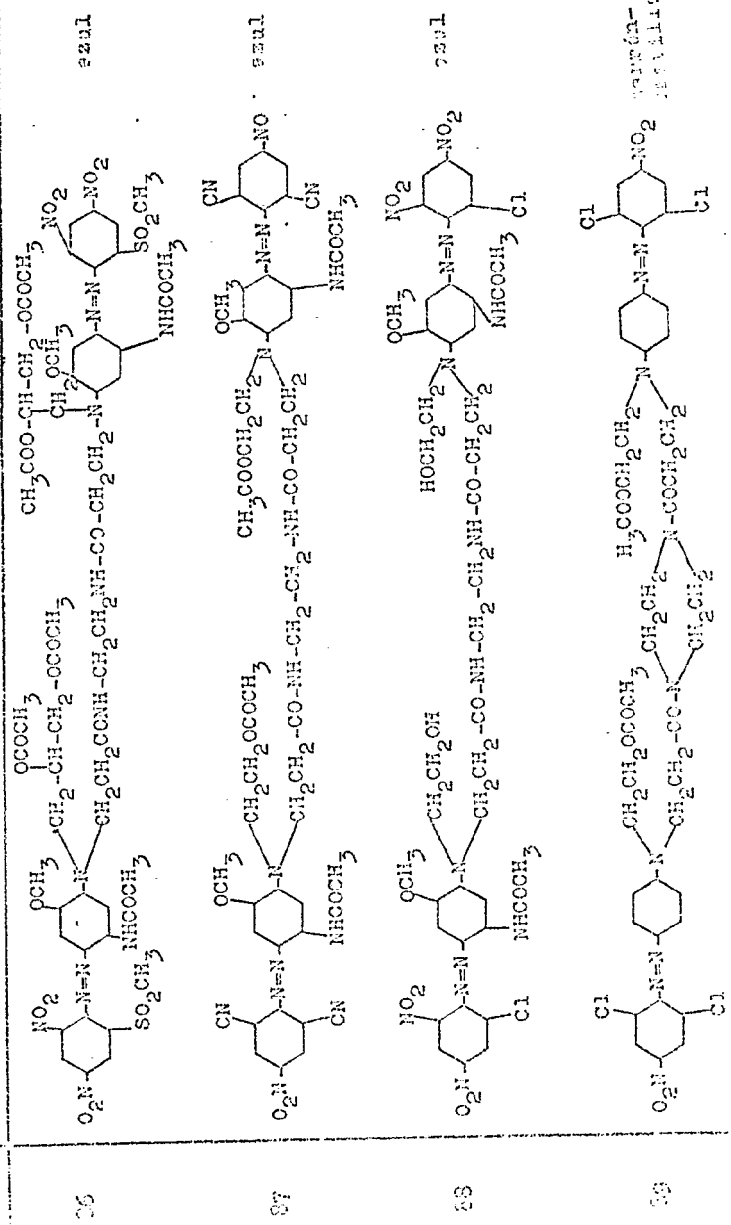
2

emplo no	Colorante	Tonsol soure polié:
82		azu
83		azu
84		azu
85		azu

Tenallid
sobre
poliéster

colorantes

11-0



Ejemplo	colorantes	Tone sobre papel
86		az
87		az
88		az
89		naranja papel

Tonalidad
sobre
poliéster

azul

azul

azul

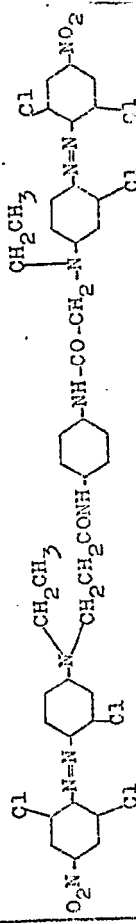
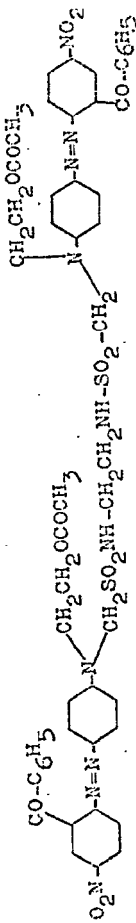
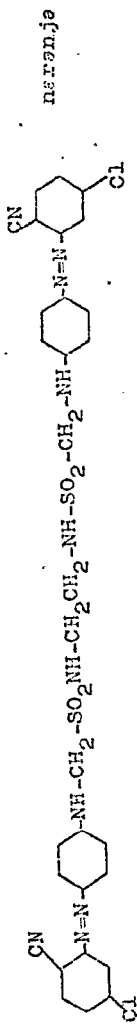
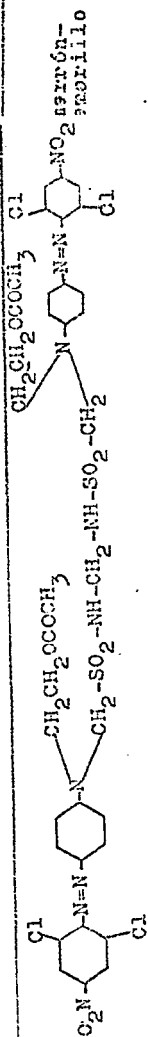
aurora-
gris



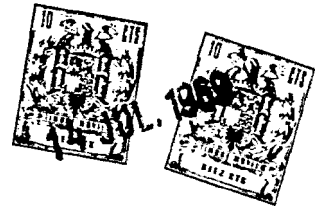
Tonalidad
sobre
papelister

Colorantes

Ejemplo
No



Ejemplo nº	Colorantes	Tona sobre papel
90		narró marri
91		narró
92		roj
93		mar



Tensidad .
sobre
poliéster

-NO₂ marrón-
amarillo

naranja

1

rojo ;

-NO₂

'6H₅

marrón

-NO₂



Ejemplo n.º	colorantes	tonalidad sobre poliéster
94		marrón
95		marrón esmerillo



nelidē
bre
liēster

arrōn

arrōn
erillo

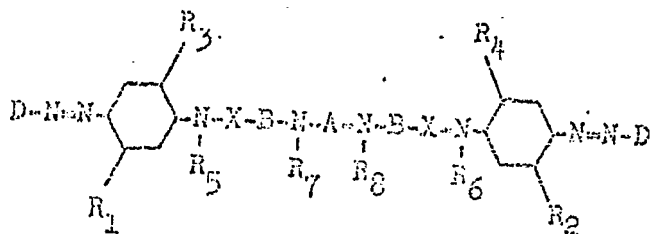


N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Suiza con fecha y número siguientes: 16 de julio de 1968, nº 10630/68; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la obtención de compuestos azóicos; caracterizándose por lo siguiente:

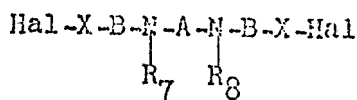
- 5.
- 10.

1.- Procedimiento para la obtención de compuestos azóicos, de fórmula:





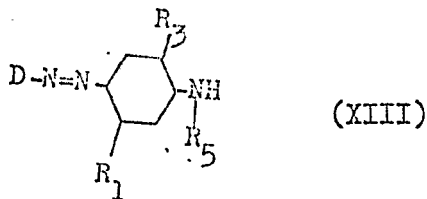
- en la que los D, independientes entre sí, significan restos iguales o diferentes de componentes diazóicos aromáticos o heterocíclicos, R₁ y R₂ significan, independientes entre sí, un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo acilamino o
5. un grupo alquil-alcoxi- acilamino, en caso dado sustituido, R₃ y R₄ significan, independientes entre sí, un átomo de hidrógeno o de halógeno, o un resto alquilo o alcoxi, en caso dado sustituido, R₅ y R₆ significan, independientes entre sí, un átomo de hidrógeno o un resto alquilo, en caso dado sustituido, R₇ y R₈ significan, cada vez, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, en caso dado sustituido, o juntos, un grupo alquileno, los dos X, cada vez, un resto hidrocarburo bivalente, en caso dado sustituido, los dos B, cada vez, -CO- ó -SO₂- y A significa un resto alquileno, en caso dado sustituido, o fenileno, R₃ y R₅ ó bien R₄ y R₆ juntos pueden
10. formar, con los átomos que se encuentran entre ellos, un sistema de anillo heterocíclico y la molécula está libre de restos del ácido carboxílico y sulfónico, caracterizado porque 1 mol de un compuestos de fórmula
- 15.



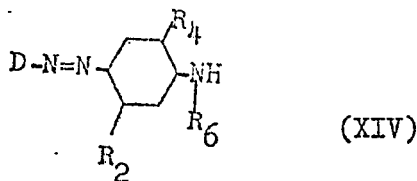
(XII)



donde Hal significa un átomo de cloro o de bromo, se condensa con una mezcla de 1 mol de un compuesto azóico de fórmula



y 1 mol de un compuesto azóico de fórmula



5. 2.- Procedimiento para la obtención de compuestos azóicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 50 hojas escritas a máquina por una cara cara.

14 JUL. 1969

Madrid,

A GOMEZ ACEBO Y CAÑA
Firmado: F. Hernández Añel