

381666



Case 6818/E

SI	CONCA
CL.	609
SUBCLAS.	5

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

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

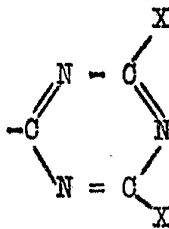
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos colorantes exentos de grupos de ácido hidrosolubilizantes, que contienen a lo menos un radical fibrorreactivo Z, ligado a un grupo amínico, de un heterociclo nitrogenado substituido con un átomo de flúor a lo menos, pero en particular un radical s-triacínico substituido con un átomo de flúor a lo menos. Particularmente interesantes son los colorantes con los radicales s-triacínicos Z de la fórmula

POOR
QUALITY

381666



5. en la que una X es un átomo de flúor y la otra X es un radical orgánico, como un radical hidrocarbúrico (en particular, un radical alquílico o arílico), un grupo aminico o un átomo de halógeno.

10. Se prefiere que una X sea un átomo de flúor y la otra X sea un átomo de cloro o, en particular, de flúor.

15. Radicales Z preferidos con un átomo de halógeno únicamente son el radical 2-fluoro-4-amino-6-triacinílico, el 2-fluoro-4-metilamino-6-triacinílico, el 2-fluoro-4-fenilamino-6-triacinílico, el 2-fluoro-4-dietil-amino-6-triacinílico, el 2-fluoro-4-metoxi-6-triacinílico, el 2-fluoro-4-(beta-metoxietoxi-6-triacinílico, el 2-fluoro-4-fenoxi-6-triacinílico, el 2-fluoro-4-etoxi-6-triacinílico, el 2-fluoro-4-metil-mercapto-6-triacinílico, el 2-fluoro-4-fenil-6-triacinílico, el 2-fluoro-4-metil-6-triacinílico y el 2-fluoro-4-etil-6-triacinílico.

20. De éstos se prefieren especialmente los radicales alquil-, fenil- y alcoxi-fluorotriacinílicos.

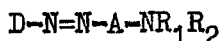


38 1666

El invento atañe, por ejemplo, a los colorantes azoicos, en particular mono- y dis-azoicos, a las antraquinonas, las perinonas, las quinoftalonas, los colorantes estirfílicos y los colorantes nitrosos.

5. Colorantes azoicos

A los colorantes de interés especial pertenecen los colorantes monoazoicos de la fórmula.



en la que

10. D es el radical de un componente diazoico;
A es un radical arilénico, en particular un radical 1,4-fenilénico eventualmente sustituido;
15. R_1 y R_2 son cada uno un grupo alquílico, eventualmente sustituido;
y además uno a lo menos de los radicales D, A, R_1 y R_2 contiene un radical fibrorreactivo Z (donde Z representa el radical triacínílico fluorado que se ha definido antes).
20. El radical diazoico D se deriva principalmente de aminas monocíclicas o bicíclicas de la fórmula

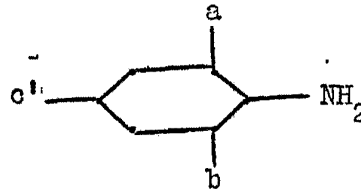




3816FA

como cualesquiera aminas heterocíclicas diazoables que carezcan de substituyentes hidrosolubilizantes ácidos, pero especialmente de aminas que presenten un anillo pentagonal heterocíclico con 2 o 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, especialmente los de la fórmula

10.



donde

15.

a significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico o alcoxílico, fenoxílico, nitroso, cianógeno, carboalcoxílico o alquilsulfónico;

20.

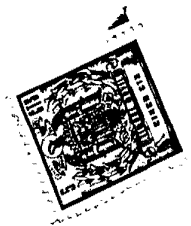
b significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, cianógeno o trifluorometílico; y

c' significa un grupo nitroso, cianógeno, carboalcoxílico, sulfonamídico o alquilsulfonílico.

25.

Como ejemplos de tales aminas cabe señalar:

381666



- el 2-aminotiazol,
- el 2-amino-5-nitrotiazol,
- el 2-amino-5-metilsulfonil-tiazol,
- el 2-amino-5-cianotiazol,
- 5. el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,
- el 2-amino-4-metiltiazol,
- el 2-amino-4-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,
- 10. la 3-aminopiridina,
- la 3-aminoquinolina,
- el 3-aminopirazol,
- el 3-amino-1-fenilpirazol,
- el 3-aminotiazol,
- 15. 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,
- el 2-aminobenzotiazol,
- el 2-amino-6-metilbenzotiazol,
- 20. el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-tiocianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,



381666

- el 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol,
- el 2-amino-(4- o 6-)-metilsulfonilbenzotiazol,
- el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- 5. 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,
- el 5-amino-3-metil-isotiazol,
- 10. el 2-amino-4-ciano-pirazol,
- el 2-(4'-nitrofenil)-3-amino-4-cianopirazol
- la 3- o 4-aminoftalimida,
- el aminobenceno,
- el 1-amino-4-clorobenceno,
- 15. el 1-amino-4-bromobenceno,
- el 1-amino-4-metilbenceno,
- el 1-amino-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2,5-dicianobenceno,
- 20. el 1-amino-4-metilsulfonilbenceno,
- el 1-amino-4-carboalcoxibenceno,
- el 1-amino-2,4-diclorobenceno,
- el 1-amino-2,4-dibromobenceno,
- el 1-amino-2-metil-4-clorobenceno,
- 25. el 1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,

381666



- 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,
5. el 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
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,
10. el 1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,
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,
15. el 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno,
el éster ciclohexílico de ácido 4-aminobenzoico,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno
y en particular
20. el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
además de las amidas de ácido 1-aminobencen-2, -3- o
-4-sulfónico, como la
N-metilamida
N,N-dimetilamida o
25. N,N-dietilamida



381666

- la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-
2-amino-naftalin-6-sulfónico,
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-
1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
5. la amida de ácido N-isopropil-1-aminobencen-
2-, -3- -4-sulfónico
la amida de ácido N,gamma-metoxipropil-1-amino-
bencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
la amida de ácido N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-1-
10. aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
la amida de ácido 1-amino-4-clorobencen-2-
sulfónico
y los derivados N-sustituídos
sulfamato de 2-, 3- o 4-aminofenilo,
15. sulfamato de 2-amino-4-, -5- o -6-metilfenilo,
sulfamato de 2-amino-5-metoxi-fenilo,
sulfamato de 3-amino-6-clorofenilo,
sulfamato de 3-amino-2,6-diclorofenilo,
sulfamato de 4-amino-2- o -3-metoxifenilo,
20. 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,
25. N-sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-morfolina,



381666

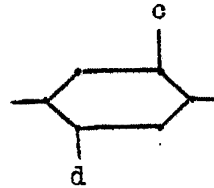
- sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-piperidina,
sulfamato de N-ciclohexil-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de N-(N-metilanilin)-O-(3-aminofenilo),
sulfamato de N,N-dietyl-3-amino-6-metilfenilo,
5. sulfonato de N-etilenimin-O-(4-aminofenilo),
sulfamato de N,N-dimetil-4-aminofenilo,
sulfonato de O-(n-propil)-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de O,beta-cloroetil-O-(2-aminofenilo),
sulfonato de O-bencil-O-(3-aminofenilo),
10. y
sulfonato de O-etil-O-(4-amino-2,6-dimetil-fenilo),
4-aminoazobencenos utilizables en calidad
de componentes diazoicos son, por ejemplo:
el 4-aminoazobenceno,
15. el 4-amino-2-nitroazobenceno,
el 3,2'-dimetil-4-aminoazobenceno,
el 2-metil-5-metoxi-4-aminoazobenceno,
el 2,5-dimetoxi-4-aminoazobenceno,
el 4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
20. el 2-metil-4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
el 3,6,4'-trimetoxi-4-aminoazobenceno,
el 4'-cloro-4-aminoazobenceno,
el 2'- o 3'-cloro-4-aminoazobenceno,
el 3-nitro-4-amino-2',4'-dicloroazobenceno y
25. la amida de ácido 4-aminoazobencen-4'-sulfónico.



381660

El grupo A es preferentemente el radical de la fórmula

5.



en la que

c y d son átomos de hidrógeno, radicales alquílicos inferiores (como radicales de metilo o etilo), radicales alcoxílicos inferiores (como radicales de metoxilo o etoxilo) o radicales feniltio o fenoxílicos.

10. El grupo c está preferentemente ligado en posición orto respecto al grupo azoico y puede, además de los grupos mencionados antes, significar también un átomo de cloro o de bromo, un grupo trifluorometílico, un grupo alquilsulfonílico (de preferencia, metilsulfonílico) o un grupo acilamínico, eventualmente alquilado (y de preferencia metilado) junto al átomo de nitrógeno y en el cual el radical acílico es el radical de un ácido monocarboxílico orgánico (como el ácido acético, el ácido cloroacético,

15.

20.

38 1666



5. el ácido butírico, el ácido benzoico, el ácido piridincarboxílico o el ácido tiofencarboxílico), de un ácido monosulfónico orgánico (como el ácido metano-, etano- o p-toluen-monosulfónico), de un ácido carbámico o de un monoéster de ácido carbónico (como un grupo de fenoxicarbonilo, metoxicarbonilo, butoxycarbonilo o CONH_2) o el radical Z.

10. Los grupos R_1 y R_2 pueden ser átomos de hidrógeno o grupos alquílicos inferiores (es decir, que contienen de 1 a 4, y preferentemente 2 a 4, átomos de carbono), como los grupos de metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, los cuales pueden estar substituidos de la manera ordinaria o interrumpidos por heteroátomos (sobre todo, átomos de oxígeno), como,

15. por ejemplo, los grupos de bencilo o beta-fenetilo; grupos alquílicos halogenados, como los grupos de beta-cloroetilo, beta,beta,beta-trifluoroetilo, beta-gamma-dicloropropilo, beta-cianoetilo y cianoalcoxialquilo, como beta-cianoetoxietilo; alcoxi-alquilo, como

20. beta-etoxietilo; delta-metoxibutilo, delta-butoxibutilo, hidroxialquilo, como beta-hidroxietilo; beta,gamma-dihidroxipropilo, nitroalquilo, como beta-nitroetilo; carboalcoxilo, como beta-carbo-(metoxi-, etoxi- o propoxi)-etilo (en cuyo caso el grupo alquílico

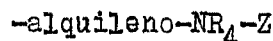
25. terminal puede llevar en posición omega grupos de



38160

5. ciano, carboalcoxilo, aciloxilo y amino), beta- o gamma-carbo-(metoxi- o etoxi)-propilo, acilaminoalquilo, como beta-(acetil- o formil)-aminoetil; aciloxialquilo, como beta-acetiloxietilo; beta,gamma-diacetoxipropilo, beta-propioniloxietilo, beta-butiriloxietilo, beta-(alquil- o aril)-sulfonilalquilo, como beta-metansulfonietilo, beta-etansulfonietilo o beta-(p-clorobencensulfonil)-etilo; alquil- o aril-carbamiloxialquilo, como beta-metil-carbamiloxietilo y beta-fenil-carbamiloxietilo; alquilocarboniloxialquilo, como beta-(metoxi-, etoxi- o isopropiloxi)-carboniloxietilo, gamma-acetamidopropilo, beta-(p-nitrofenoxi)-etilo, beta-(p-hidroxifenoxi)-etilo, beta-(beta'-acetiletotoxicarbonil)-etilo, beta-[beta'-ciano-, hidrox-, metoxi-, o acetoxi)-etoxicarbonil]etilo, beta-carboxietilo, beta-acetiletilo, beta-cianoacetoxietilo y beta-benzoil-, beta-(p-alcoxi- o fenoxi-benzoil)-oxietilo.

10. Con especial preferencia, R_1 y/o R_2
20. significan un radical de la fórmula



en la que

- Z tiene el mismo significado que antes y
25. R_4 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquí- lico (preferentemente, con 4 átomos de

381666

- 13 -

381000

381666



carbono a lo su o), o un grupo aralquílico.

Los grupos R_1 y R_2 no contienen por lo general más de 18 átomos de carbono.

- En calidad de colorantes disazoicos
5. cabe señalar, por ejemplo, aquellos en los que dos moléculas iguales o diferentes de colorantes monoa-zoicos del tipo general de la fórmula



donde

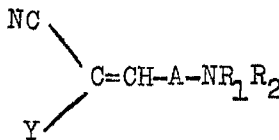
10. D y A' tienen el mismo significado que antes y A puede ser también un radical de la fórmula



- están unidas entre sí, a través de sus componentes de
15. copulación, por un puente bivalente Z' sin carácter de colorante y los radicales del colorante o el puente Z' llevan un radical de la fórmula NR_4-Z .

Colorantes estirílicos

- Colorantes estirílicos preferidos son
20. los de la fórmula





38 1666

donde

A, R₁ y R₂ tienen el mismo significado que antes,
mientras que

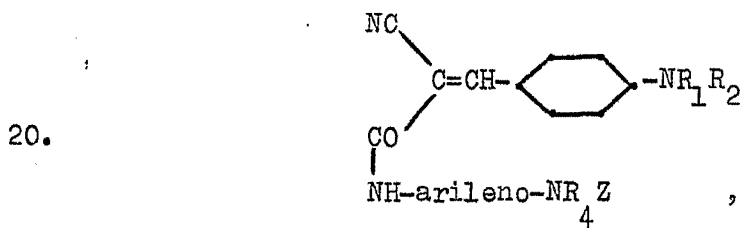
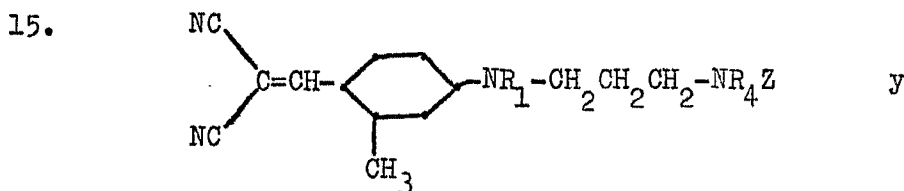
Y es un grupo cianógeno, carbonamídico,

- 5. carboalcoxílico o arilsulfónilico, como por ejemplo un grupo de carboetoxi- o N-alquil-carbonamida, N-arilcarbonamida, N,N-dialquilcarbonamida o fenilsulfonilo,

- 10. además de que uno a lo menos de los radicales

R₁, R₂ o Y debe contener el radical -NR₄-Z.

Particularmente preferidos son los colorantes de las fórmulas



en las que los radicales

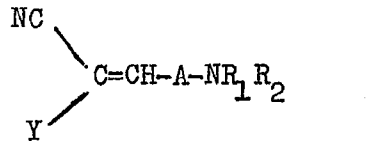
381666



R₁ y Z tienen el mismo significado que antes.

Colorantes bis-estirílicos preferidos son aquellos en los que dos moléculas de colorante mono-esterílico del tipo

5.



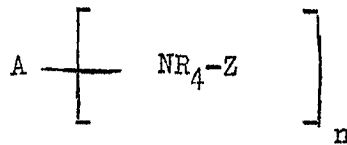
donde

10. Y, R₁, R₂ y A tienen el mismo significado que antes, los cuales pueden ser iguales o diferentes, están unidas entre sí, a través del radical A o el grupo R₁, por un puente bivalente Z', sin carácter de colorante y uno a lo menos de los radicales R₁, A o Z' lleva un radical fibrorreactivo Z.

15. Colorantes antraquinoides

Colorantes de este invento de la serie antraquinónica son, por ejemplo, los derivados antraquinónicos de la fórmula

20.





38 1666

donde

- n significa 2 ó, preferentemente, 1;
- R₄ y Z tienen el mismo significado que antes; y
- A significa un radical antraquinónico con
5. 3 ó 4 anillos condensados,
- que contienen uno o varios substituyentes más; por ejemplo, átomos de halógeno, como flúor, cloro o bromo, grupos hidroxílicos, grupos alcoxílicos, grupos amínicos, grupos acilamínicos, grupos alquilamínicos con 1 a
10. 3 átomos de carbono, grupos aciloxílicos (como los grupos arilsulfoniloxílicos y, en particular, p-toluen-sulfoniloxílicos), radicales arílicos (eventualmente, substituidos), radicales heterocíclicos (eventualmente, substituidos), grupos arilamínicos, en los que el
15. radical arílico es de preferencia un grupo fenílico que puede estar substituido por uno o más átomos de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo; grupos alquilsulfonílicos, grupos fenilsulfonílicos (eventualmente, substituidos), radicales de tioéter alquílico,
20. radicales de tioéter fenílico (eventualmente, substituidos) y asimismo grupos de nitro, cianógeno, éster carboxílico y acetilo. Ejemplos de radicales antraquinónicos tetracíclicos son la 1,9-isotiazolantrona, la 1,9-antrapirimidina o la 1,9-pirazolantrona. Los radicales



361668

alquílicos son preferentemente radicales alquílicos inferiores, que pueden contener hasta 6 átomos de carbono.

Los nuevos colorantes se preparan:

5. a) haciendo reaccionar un colorante que contiene a lo menos un grupo de la fórmula $-NHR_4$ (donde R_4 tiene el mismo significado que antes) con una s-triacina fluorada de la fórmula Z-F, a lo menos;
o bien
10. b) por ligadura de dos componentes de los que uno a lo menos contiene a lo menos un grupo Z unido a un grupo amínico, mediante condensación o copulación, para formar un colorante que contiene a lo menos un grupo Z (Z tiene en cada caso el mismo significado que antes).
- 15.

I. Variante a) del procedimiento

A. Agentes acilantes fibrorreactivos

- En calidad de agentes acilantes fibrorreactivos que introducen el radical Z sirven los heterociclos nitrogenados fluorados, pero de preferencia las triacinas, como, por ejemplo, la trifluorotriacina, la difluoroclorotriacina o la mezcla de ambas.
- 20.

Las difluorotriacinas, que contienen todavía

38 1666



un grupo alquílico, arílico, amínico, alcoílico, ariloxi-
lico o tioetéreo, se obtienen de la manera más cómoda a
partir de las respectivas diclorotriacinas, las cuales
se convierten en derivados fluorados con un fluoruro
5. (como el hidrofluoruro potásico) sin disolvente o
con un disolvente (como el sulfolano, el nitrobeneno,
etcétera).

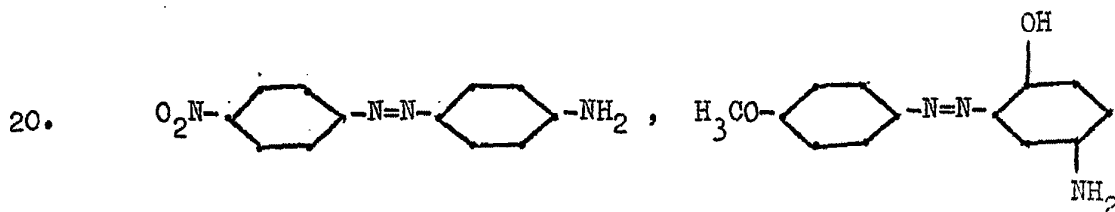
Difluorotriacinas apropiadas son, por ejem-
plo:

10. la 2-etil-4,6-difluoro-triacina,
la 2-etoxi-4,6-difluorotriacina,
la 2-fenil-4,6-difluorotriacina
y
la 2-etilmercapto-4,6-difluoro-triacina.

15. B. Componentes del colorante:

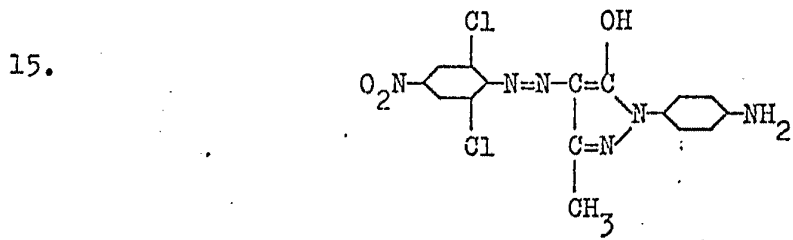
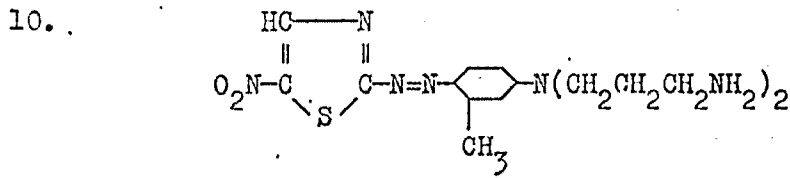
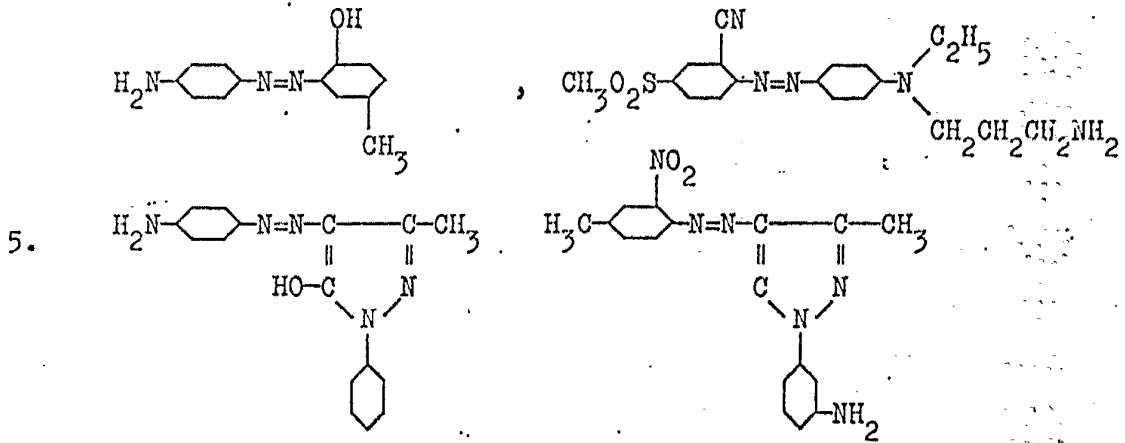
En calidad de componentes reactivos son
aptos, por ejemplo, los colorantes siguientes:

1) Colorantes azoicos:





381666



331666

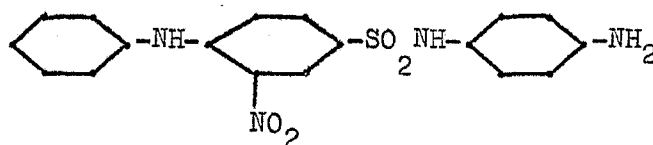
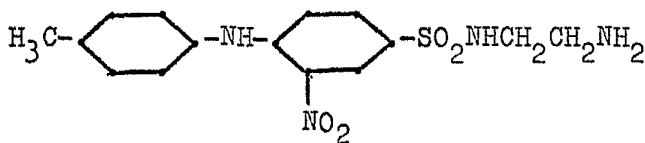


2) Colorantes antraquinónicos:

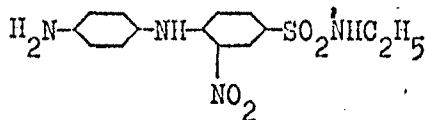
- la 1,4-diaminoantraquinona,
- la 1-amino-4-hidroxi-antraquinona,
- la 1,4-bis-(p-amino-anilino)-5-hidroxi-antra-
- 5. quinona,
- la 1,4-bis-(p-amino-anilino)-5,8-dihidroxi-antra-
- quinona,
- la 1,4-bis-(p-amino-anilino)-2-metil-antraquino-
- na,
- 10. la 1,5-bis-(p-amino-anilino)-4,8-dihidroxi-antra-
- quinona,
- la 1-hidrox-4-(p-amino-anilino)-antraquinona,
- la 5-amino-1,9-isotiazolantrona,
- la 4-amino-1,9-antrapirimidina,
- 15. la 5-amino-1,9-antrapirimidina,
- la 2- o 3-aminobenzoantrona y
- la 5- o 8-amino-1,9-pirazolantrona.

3) Colorantes nitrosos:

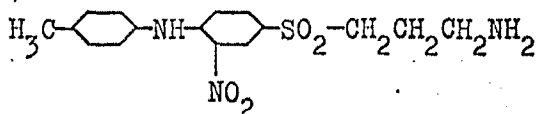
20.



381666

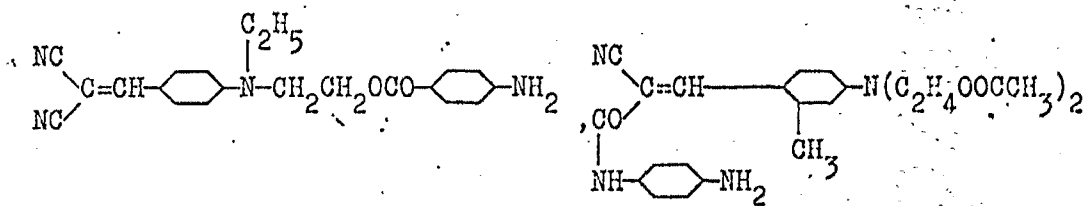


5.



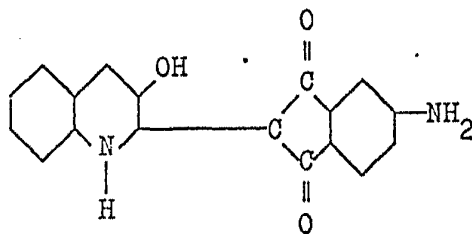
4) Colorantes estirílicos

10.



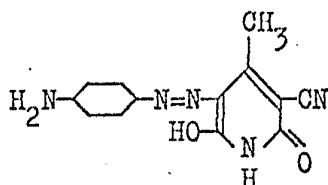
5) Colorantes quinoftalónicos

15.



6) Colorantes Perinónicos

20.



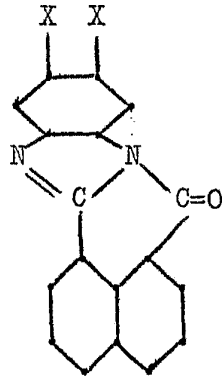


381666

7) Colorantes perinónicos:

Las mezclas de los colorantes de la fórmula

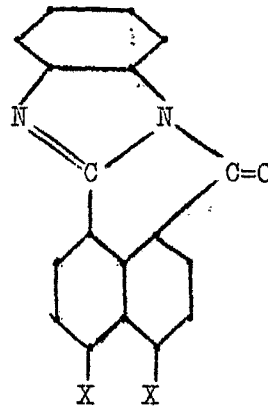
5.



10.

o las mezclas de los colorantes de la fórmula

15.



20.

donde en cada caso una X representa un grupo de la fórmula $-NH_2$ y la otra X representa un átomo de hidrógeno.

381666



C. Condiciones de reacción

La reacción con los agentes acilantes se efectúa normalmente por adición de los haluros de ácido a las aminas que se acilan, y se actúa la mayoría de las veces en disolventes orgánicos, como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno, bencenos clorados, hidrocarburos aromáticos altos clorados, éter diisopropílico, dioxano, acetonitrilo, ácido acético glacial y ácido acético al 80%, o en solución ácidoacuosa, o bien con una suspensión del colorante que se acila.

II. Variante b) del procedimiento

A. Colorantes azoicos (copulación)

Los colorantes azoicos de este invento pueden obtenerse, por ejemplo, mediante copulación de un compuesto diazónico de una amina con un componente de copulación, en cuyo caso uno a lo menos de los componentes (de preferencia, el componente de copulación) debe contener un fibrorreactivo Z.

En calidad de componentes diazoicos sin grupo fibrorreactivo Z pueden emplearse los componentes diazoicos de la fórmula $D-NH_2$ que se han mencionado antes.

Componentes de copulación apropiados que contienen un grupo fibrorreactivo Z se obtienen por

38 1666



reacción de uno de los componentes que siguen con un haluro de ácido de la fórmula Z-Hal:

- 3-amino-N,N-bis-beta,beta-acetoxietil-anilina,
- 3-amino-N,N-bis-beta,beta-cianoetil-anilina,
- 5. 3-amino-N,N-bis-metil-anilina,
- N,gamma-aminopropil-N-etil-anilina y
- 3-amino-N,N-bis-etil-anilina.

- La diazoación de dichos componentes diazoicos puede efectuarse por métodos ya conocidos; por ejemplo, con ayuda de ácido mineral y nitrito sódico o, por ejemplo, con una solución de ácido nitrosil-sulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.
- 10.

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

- La copulación se efectúa también con ventaja cobinando los componentes en una tobera mezcladora. Por tal debe entenderse un dispositivo en el que los líquidos para mezclar se combinan entre sí en un espacio relativamente pequeño y para ello se hace pasar por una tobera uno a lo menos de los líquidos, de preferencia
- 20.
- 25.

38 1666



- bajo presión alta. La tobera mezcladora puede estar construída y funcionar, por ejemplo, según el principio de la bomba de chorro de agua, en cuyo caso la aportación de uno de los líquidos a la tobera mezcladora
5. corresponde a la alimentación de agua en la bomba de chorro de agua y la aportación del otro líquido a la tobera mezcladora corresponde al compuesto en el recipiente de evacuación de la bomba de chorro de agua, y esta última aportación de líquido puede efectuarse igualmente bajo
10. presión alta.

Sin embargo, para la mezcla rápida eventual-
mente continua, en espacio pequeño pueden servir
también otros dispositivos apropiados.

III. Empleo

15. Los nuevos colorantes insolubles en agua, sus mezclas entre sí y sus mezclas con otros colorantes azoicos sirven de manera excelente para teñir y estampar cuero, lana, seda, algodón, celulosa regenerada y, sobre todo, fibras sintéticas, como
20. por ejemplo fibras de acrílo o de acrílonitrilo, fibras de poliacrílonitrilo y polímeros mixtos a base de acrílonitrilo y otros compuestos vinílicos, como ésteres acrílicos, acrilamidas, vinilpiridina, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, polímeros mixtos a base de diciano-



381666

- etileno y acetato de vinilo y asimismo de polímeros mixtos en bloque de acrilonitrilo, fibras de poliuretanos, poliolefinas modificadas básicamente, como polipropileno, triacetato y 2¹/₂-acetato de celulosa y,
5. en particular, fibras a base de poliamidas, como nilón-6, nilón-6,6 o nilon 12 y de poliésteres aromáticos, como los de ácido tereftálico y etilenglicol o 1,4-dimetilciclohexano, lo mismo que polímeros mixtos a base de ácido tereftálico e isoftálico y etilenglicol.
10. Para teñir en baño acuoso, los colorantes insolubles en agua se emplean de conveniencia en forma finamente dividida y se tiñe con adición de agentes dispersantes (como lejía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos) o de una combinación de diversos agentes humectantes y dispersantes.
15. Por lo general resulta conveniente convertir los colorantes que han de emplearse, antes de la tinción, en un preparado tintóreo que contenga un dispersante y el colorante finamente dividido, de tal forma que, al
20. diluir con agua el preparado tintóreo, se origine una dispersión fina. Estos preparados tintóreos pueden obtenerse de manera conocida; por ejemplo, mediante molienda del colorante, en forma seca o húmeda y con adición o sin adición de dispersantes durante la molienda.
25. da.

381666



- Los nuevos colorantes tiñen las fibras provistas de grupos hidroxílicos, amínicos y/o amídicos, y en particular las fibras de poliamida, en baño débilmente alcalino, neutro o débilmente ácido (por ejemplo, en baño de ácido acético). Como ventaja particular de los nuevos colorantes cabe señalar que tiñen satisfactoriamente las fibras de nylon en un campo de pH muy extenso, desde índices ácidos hasta alcalinos. Lo mismo cabe decir respecto a la lana.
- 5.
10. Las tinturas y los estampados que se obtienen sobre las fibras de poliamida y sobre la lana con estos colorantes presentan excelentes propiedades de solidez a la humedad, y en particular buena solidez a la luz, al lavado, al sudor, al batanado y al agua.
15. Para lograr tinturas más intensas sobre las fibras de tereftalato de polietileno resulta conveniente agregar al baño tintóreo un agente imbibidor o bien realizar la operación tintórea bajo presión, a temperaturas superiores a 100°C (por ejemplo, de 120°C). En
20. calidad de agente imbibidor son aptos los ácidos carboxílicos aromáticos (por ejemplo, el ácido salicílico), los fenoles (como, por ejemplo, el o- o p-oxidifenilo), los compuestos halogenados aromáticos (como, por ejemplo, el o-diclorobenceno) o el difenilo.
25. Para la termofijación del colorante, el

38 1666



tejido de poliéster fulardeado se calienta (de conveniencia después de secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente) a temperaturas superiores a 100°C (por ejemplo, entre 180 y 210°C).

5. Las tinturas que se obtienen por el procedimiento aquí expuesto pueden someterse a un tratamiento ulterior, por ejemplo mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

- En lugar de aplicarse por impregnación,
10. los colorantes que se han indicado pueden, según este procedimiento, aplicarse también por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una cinta de estampar que, además de los agentes auxiliares usuales en la estampación (como humectantes y espesantes) contiene el colorante finamente disperso.
15.

Por el procedimiento de este invento se obtienen tinturas y estampados vigorosos, de buenas propiedades de solidez.

- En lugar de baños tintóreos acuosos, pueden
20. emplearse también baños orgánicos. Para el tinte por extracción pueden utilizarse baños de hidrocarburos alifáticos clorados (como, por ejemplo, el tri- o el tetra-cloroetileno), los cuales pueden contener solubilizantes (como la dimetilformamida). Para el fulardeo,
25. pueden emplearse igualmente mezclas de hi-

38 66



drocarburos alifáticos clorados y solubilizantes. También entran en cuenta las emulsiones que contienen, por ejemplo, de 1 a 10 % de agua y 90 a 99% de tetracloroetileno.

5. Los nuevos colorantes insolubles en agua pueden utilizarse también para la tinción de poliamidas, poliésteres y poliolefinas en la hilatura. El polímero que se ha de teñir, de conveniencia en forma de polvo, de granos o de recortes, como solución lista para hilar
10. o en estado fundido, se mezcla con el colorante, el cual se aporta en estado seco o en forma de una dispersión o solución en un disolvente, eventualmente volátil. Después de distribuir homogéneamente el colorante en la solución o en la fusión del polímero, se elabora la mezcla
15. de manera conocida por colada, prensado o extrusión, formando fibras, hilos, monofilamentos, películas, etcétera.

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

Formulación I

N-bis-cianoetil-3-(alfa', beta'-dibromopropionil)-amino-anilina

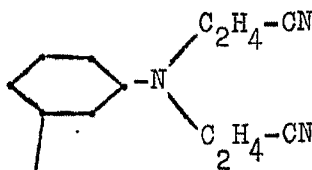
Se disuelven en acetona 5,3 partes de

381666

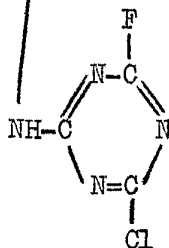


N-bis-beta-cianoetil-3-amino-anilina, se hace reaccionar la solución con un ligero exceso de difluoro-clorotriacina y se agita por algún tiempo. Se obtiene un producto de la fórmula

5.



10.



Formulación II

15. N-bis-beta-acetoxietil-3-(alfa',beta'-dibromopropionil)-
-amino-anilina

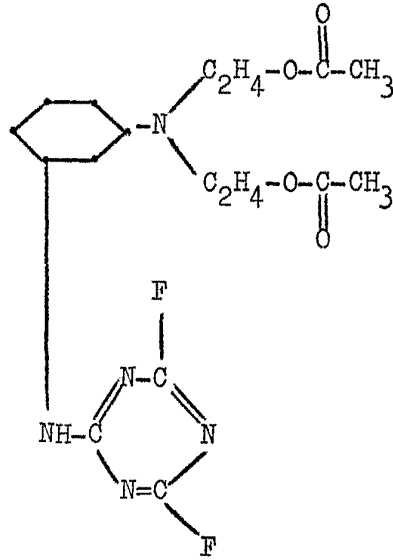
Se disuelven en acetona 14 partes de N-bis-acetoxietil-3-amino-anilina, se trata la solución con un pequeño exceso de trifluoro-triacina y se agita por algún tiempo. Después de determinar el título de la copulación, el producto de la fórmula

20.



381666

5.

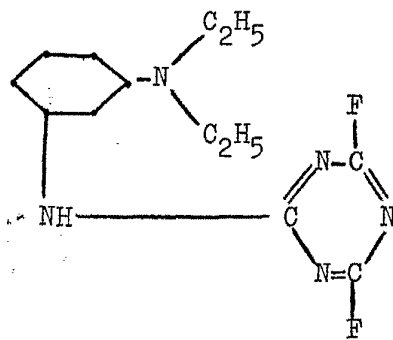


10.

puede utilizarse sin más purificación.

De manera análoga se preparan los componentes de copulación siguientes:

15.

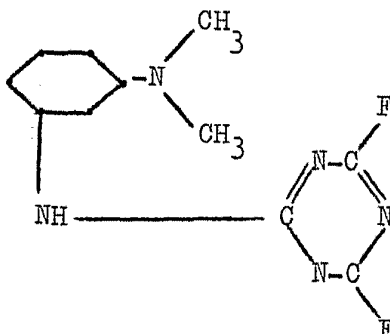


20.

381666



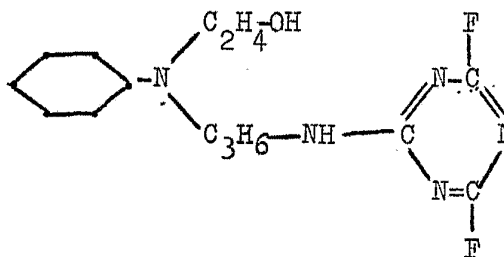
5.



Formulación III

10. Se disuelven en acetona 9,7 partes de N-beta-oxietil-N-gamma-aminopropil-anilina, se añade un pequeño exceso de trifluorotriacina y se agita la solución por algún tiempo. Después de determinar el título de la copulación, el producto, de la fórmula

15.



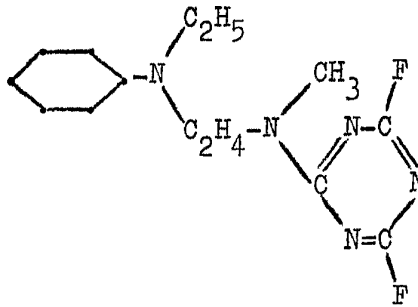
20. puede utilizarse sin más purificación.

De manera análoga se preparan los componentes de copulación siguientes:

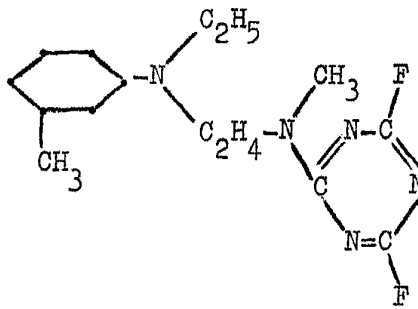


381666

5.



10.



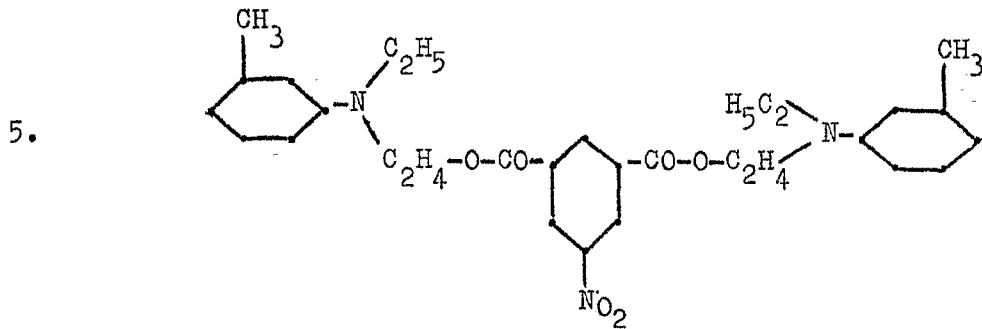
Formulación IV

15. Se disuelven en clorobenceno 24,8 partes de cloruro de ácido 5-nitro-isoftálico y se instila una solución de 35,8 partes de N-etil-N-oxietil-m-toluidina en clorobenceno. Luego se agita la mezcla a 100° por algún tiempo se vierte la solución caliente en solución diluida de hidróxido sódico. Se agita brevemente el precipitado y luego se elimina el clorobenceno por destilación con vapor de agua.
20. Se separa la fase acuosa y se recoge en cloroformo el pro-

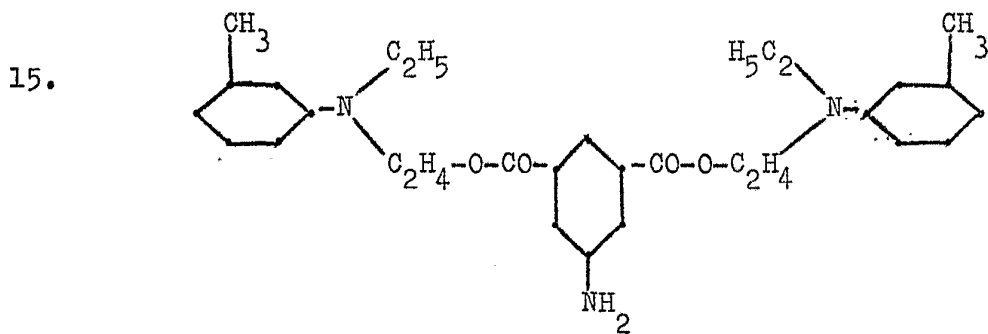


381666

ducto pegajoso. Luego se separa el agua residual y se destila el cloroformo. Se obtiene el producto de la fórmula



10. 10,6 partes del producto obtenido antes se suspenden en alcohol etílico y se hidrogena la suspensión con adición de carbón paladiado como catalizador. Luego se destila el alcohol y se deja reposar el aceite a la temperatura del ambiente por largo tiempo, lo cual hace que cristalice. Se obtiene un producto de la fórmula

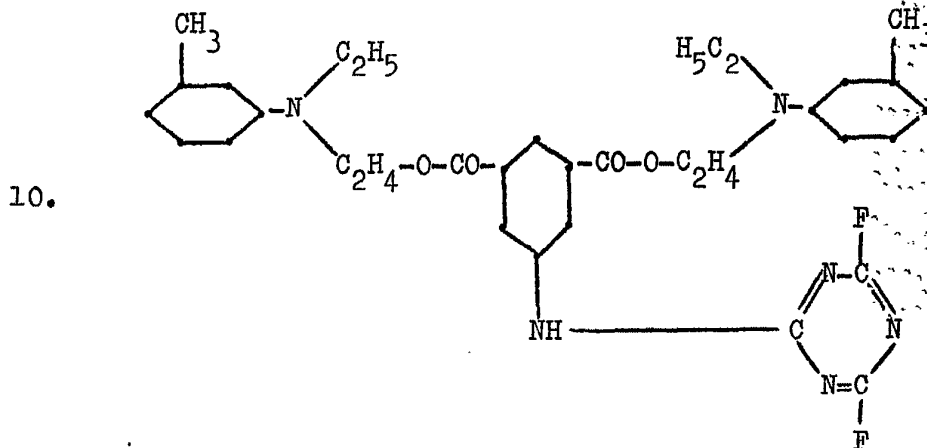


381096



11,9 partes de la amina obtenida antes se disuelven a la temperatura del ambiente en acetona. Se añade después un pequeño exceso de triflurotriacina y se agita a la temperatura del ambiente durante la noche.

5. Después de determinar el título de la copulación, el producto, de la fórmula



15. puede emplearse sin más purificación.

Formulación V

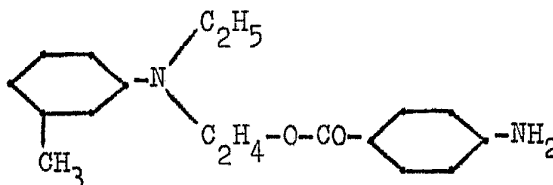
20. Se suspenden en clorobenceno 161 partes de cloruro de p-nitro-benzoílo (al 95,1%) y se calienta la suspensión a 80°. Luego se instila en ella una solución de 147,4 partes de N-etil-N-beta-hidroxietil-m-toluidina en clorobenceno. A continuación se agita por algún tiempo todavía, se vierte la mezcla reaccional en



381600

- lejía sódica diluída y se agita por algún tiempo más, con lo cual la solución, que al principio era fuertemente alcalina, se vuelve ácida. Se ajusta a pH 7 con lejía sódica, se elimina el clorobenceno por destilación con vapor de agua y se deja enfriar el residuo acuoso, lo que hace que el producto cristalice. Después de filtrar, se lava bien con agua el residuo y se le seca. El producto resultante se suspende en etanol y se hidrogena con adición de carbón paladiado como catalizador. Luego se lleva la suspensión hasta ebullición, se filtra en caliente y se concentra el filtrado. Se separa por filtración el producto precipitado y se le lava con etanol. Después de secar en vacío, se obtiene un producto de la fórmula
- 5.
- 10.

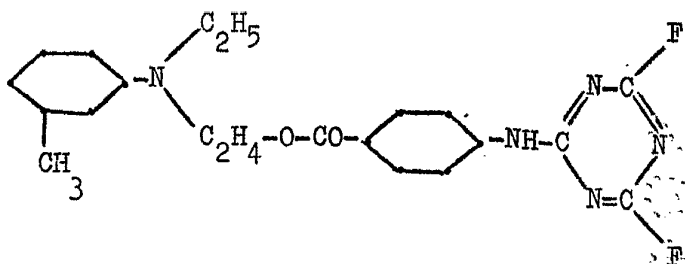
15.



- 14,9 partes de este producto se disuelven en acetona. Se añade un pequeño exceso de trifluoro-triacina y se agita la solución por algún tiempo. Se obtiene un producto de la fórmula
- 20.



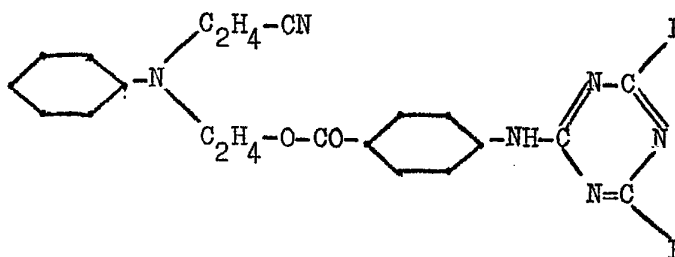
381666



5. Después de determinar el título de la copulación, el producto puede utilizarse directamente.

De manera semejante se prepara el componente de copulación de la fórmula

10.



15.

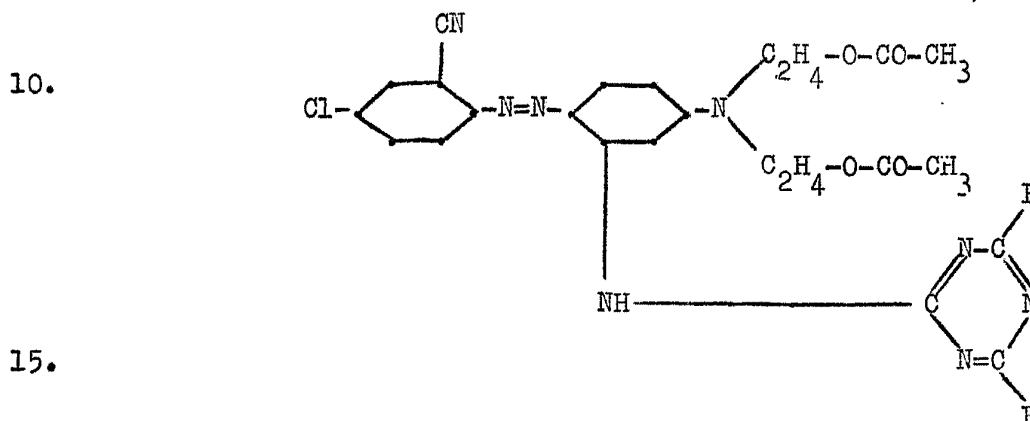
EJEMPLO 1

- Se introducen en 20 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n 3,1 partes de 2-ciano-4-cloro-anilina. Se diazoa a temperatura de 0 a 5° C con solución 4-n de nitrito sódico y se agita por algún tiempo. A continuación se destruye con urea el exceso de nitrito.
- 20.



381666

5. Se instila esta solución, a temperatura máxima de 10^o, en una solución de 7,9 partes de N-bis-beta-acetoxietil-3-(difluorotriacinil)-amino-anilina en 125 partes de acetona, se agita por una noche a temperatura de 0 a 10^o y se precipita el colorante por adición de agua helada. Después de filtrar, se lava el colorante con neutralidad y se le seca en vacío. Se obtiene un colorante de la fórmula



el cual tiñe las fibras de nilón con matices rojoamarillentos de excelente solidez al lavado.

EJEMPLO 2

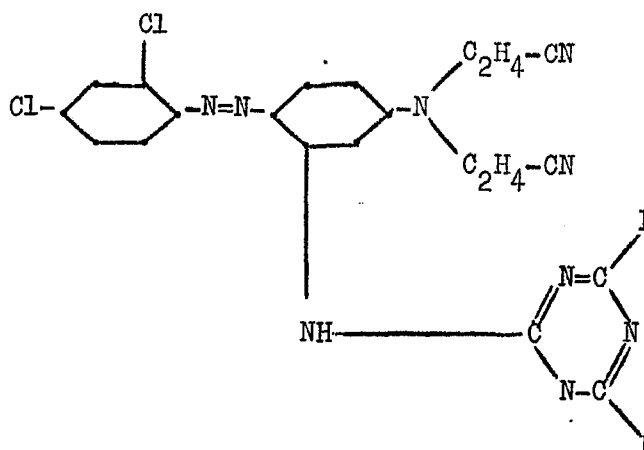
20. Si en lugar de la N-bis-beta-acetoxietil-3-(difluorotriacinil)-amino-anilina mencionada antes se emplean 6,6 partes de N-bis-beta-cianoetil-3-(difluo-

381666



rotriacinil)-amino-anilina, se obtiene un colorante de la fórmula

5.



10. el cual tñe las fibras de lana con matices rojoanaranjados.

Si se copulan los compuestos diazoicos de las aminas mencionadas en la columna I de la tabla que sigue con el componente de copulación indicado en la columna II, en las condiciones que se han indicado en el Ejemplo 1, se

15. obtienen colorantes de dispersión reactivos que tñen las fibras de poliamida (siempre que no se indique otro tipo de fibra) con el matiz expuesto en la columna III.

381666



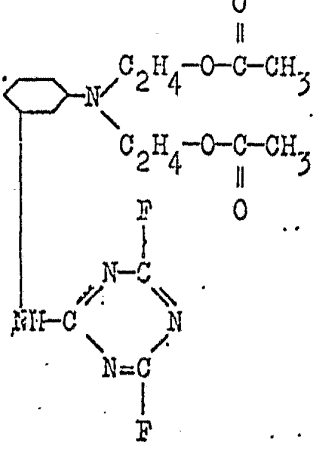
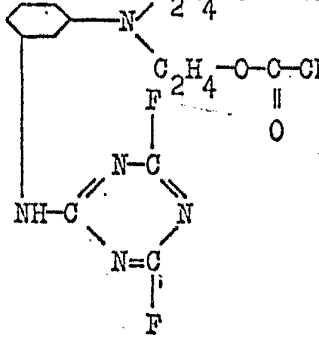
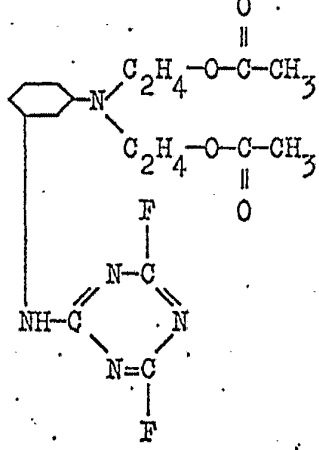
5.

10.

15.

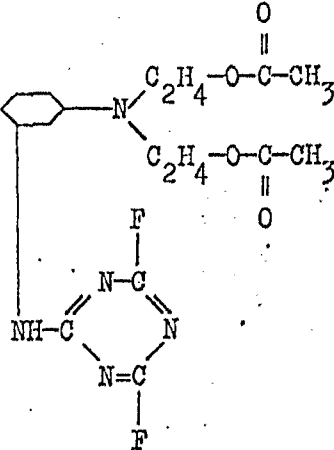
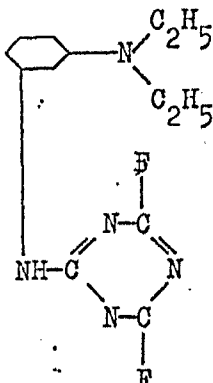
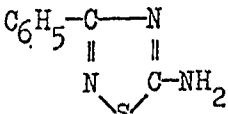
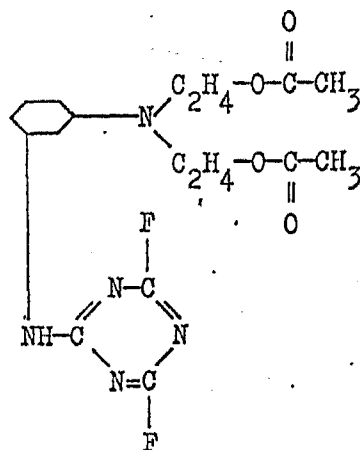
20.

25.

Nº	I	II	III
1	2-amino-6-etoxi-benzotiazol		morado rojizo
2	2-amino-5-nitro-tiazol		azul
3	4-nitro-anilina		rojo

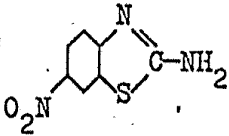
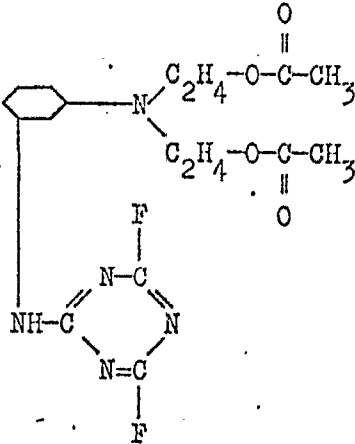
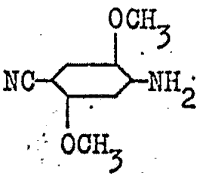
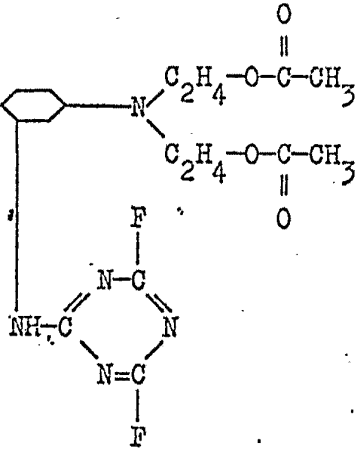
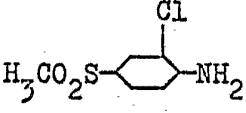
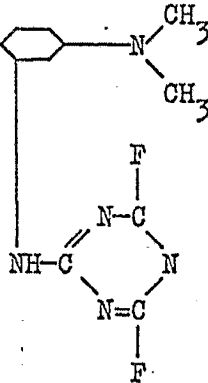
381666



Nº	I	II	III
5.	4 2-ciano-4-nitro anilina		morado
10.	5 2-trifluoroetil-4- cloro		rojo
20.	6 		"
25.			



381666

Nº	I	II	III
5.			morado
10.			rojo
20.			rojo-anaranjado
25.			

321866



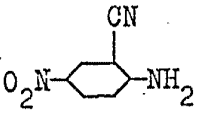
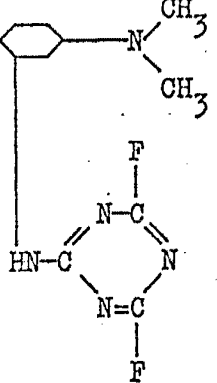

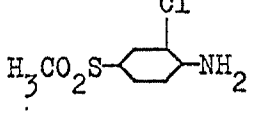
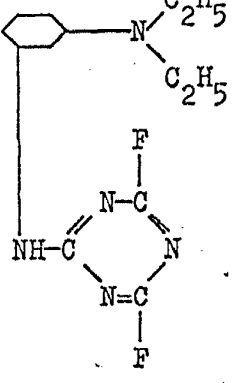
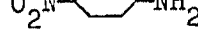
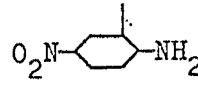
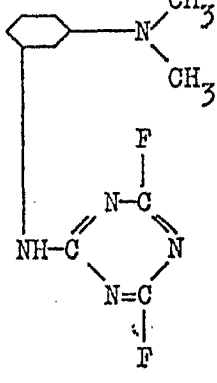
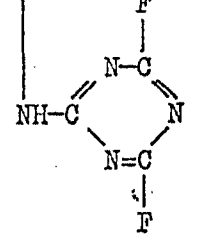
5.

10.

15.

20.

25.

Nº	I	II	III
10			morado (sobre poliéster)
11		"	rojo
12			rojo
13		"	rojo
14			morado rojizo
25.			



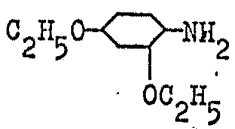
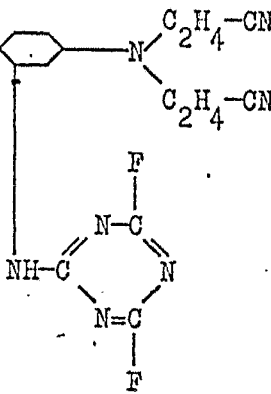
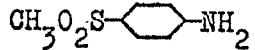
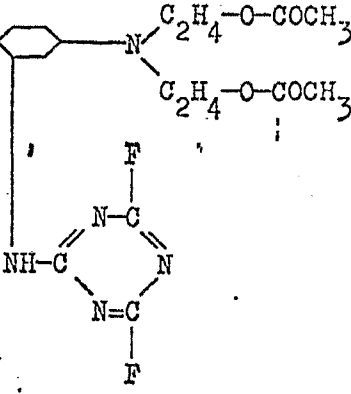
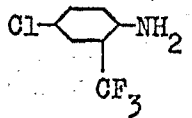
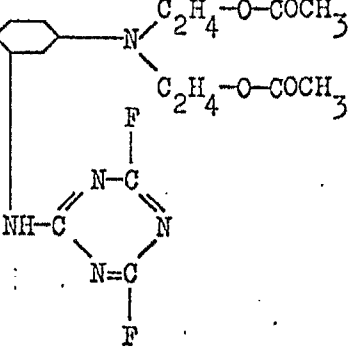
324636

5.

10.

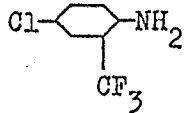
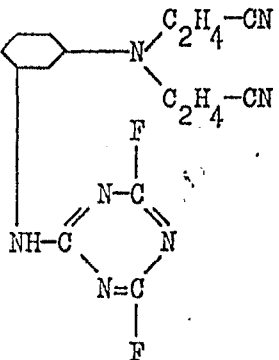
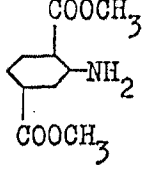
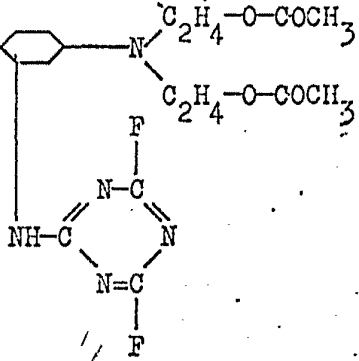
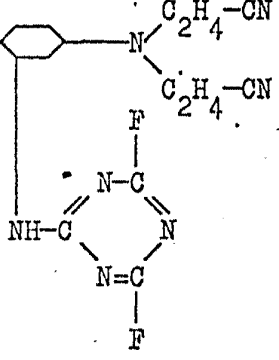
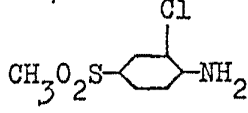
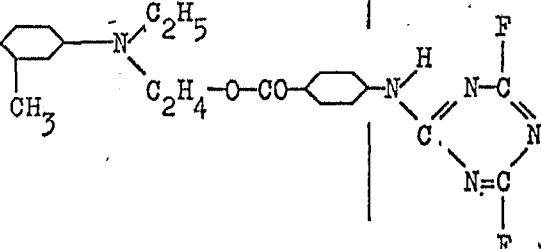
15.

20.

Nº	I	II	III
15			amarillo anaranjado
16			anaranjado
17			rojo anaranjado

381666



Nº	I	II	III
5.	<p>18</p> 		<p>anaranjado</p>
10.	<p>19</p> 		<p>rojo anaranjado</p>
15.	<p>20</p> <p>"</p>		<p>amarillo dorado</p>
20.	<p>21</p> 		<p>rojo anaranjado</p>

381666



Nº	I	II	III
5.			anaranjado
10.			morado
15.			anaranjado
20.			"
25.			escarlata

381666



5.
10.
15.
20.
25.

Nº	I	II	III
27			<p>escarlata</p>
28			<p>rojo azulado sobre poli- ester</p>
29			<p>rojo (sobre poliester)</p>
30			<p>rojo azu- lado</p>
31			<p>morado (sobre nilón)</p>



381666

No	I	II	III
32	<chem>Nc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	<chem>Nc1ccc(cc1)N(CCO)CCO</chem> <chem>Fc1nc(NC2=NC(=O)N=C2)c(F)n1</chem>	anaranjado amarillento
5.			
33	<chem>Nc1ccc(Cl)cc1S(=O)(=O)OC</chem>	"	rojo anaranjado
10.			
34	<chem>Nc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	<chem>Nc1ccc(cc1)N(CCC(=O)OC)CC(=O)OC</chem> <chem>Fc1nc(NC2=NC(=O)N=C2)c(F)n1</chem>	anaranjado amarillento
15.			
35	<chem>Nc1ccc(Cl)cc1C#N</chem>	<chem>Nc1ccc(cc1)N(CCC(=O)OC)CC(=O)OC</chem> <chem>Fc1nc(NC(=O)N=C1)c(Cl)n1</chem>	rojo amarillento
20.			
25.			

381666



Nº	I	II	III
36			rojo anaranjado
5:			
10.		"	anaranjado
37			rojo amarillento
15.			
38			
20.	4-Nitro-anilina		rojo
25.			



361666

Nº	I	II	III
5.	40 2-cloro-4-nitro-anilina		rojo azulado
10.	41 2-ciano-4-cloro-anilina		rojo amarillento
15.	42 2-cloro-4-nitroanilina		rojo azulado
20.	43 2-cloro-4-metilsulfonil-anilina		
25.			

381066

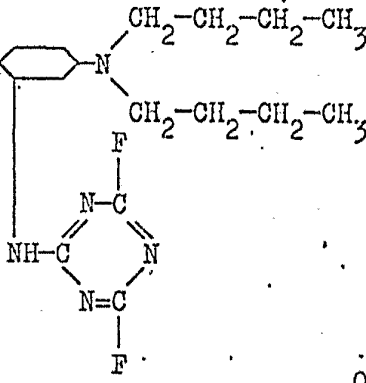
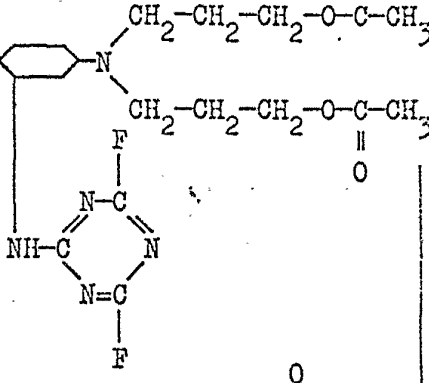
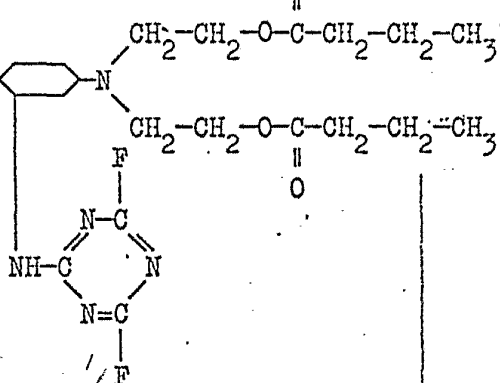
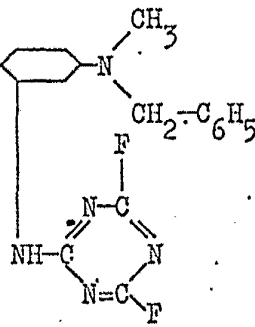


5.
10.
15.
20.
25.

Nº	I	II	III
44	2-cloro-4-metil-sulfonil-anilina		<p>aranjado (sobre lana)</p>
45	2-ciano-4-cloro-anilina		<p>rojo amari- lento</p>
46	"		"
47	"		"



381666

Nº	I	II	III
5. 10.	48 49 50		rojo
15.	2-ciano-4-nitro-anilina		morado
20.	2-ciano-4-cloro-anilina		rojo ama- ri- lento
25.	"		"

884666



Nº	I	II	III
5.	52 2-cloro-4-nitroanilina		rojo azulado
10.	53 2-trifluorometil-4-cloro-anilina		rojo anaranjado
15.	54 2,5-dimetoxi-4-ciano-anilina		rojo
20.	55 2-cloro-4-metilsulfonil-anilina		anaranjado

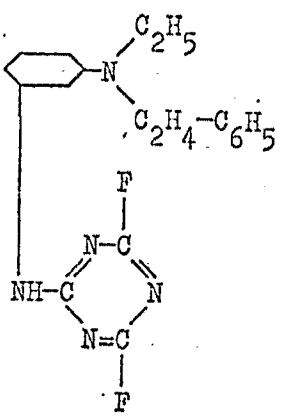
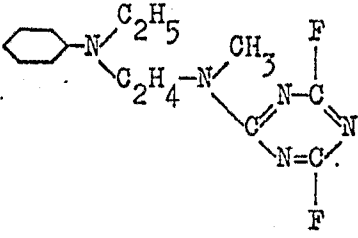


381666

5.

10.

15.

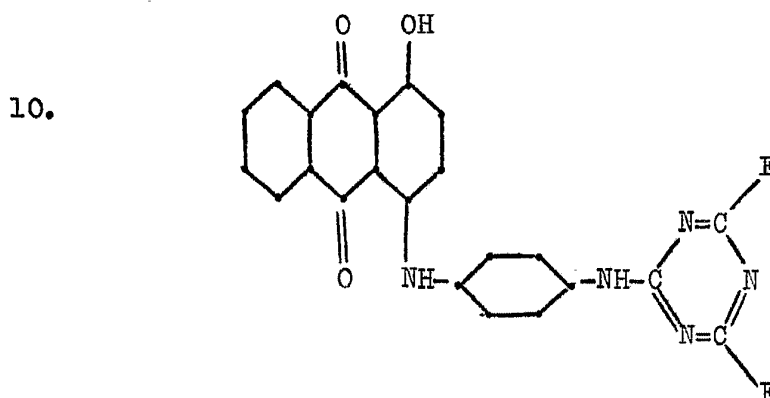
No	I	II	III
56	4-aminosulfo- nilanilina		anaranjado amarillento
57	2-ciano-4-clo- roanilina		anaranjado
58	2-cloro-4-me- tilsulfonyl- anilina	"	"



EJEMPLO 3

381666

5. Se suspenden en 50 volúmenes de ácido acético glacial 4 partes de 1-hidroxi-4-(p-aminofenil)-amino-antraquinona, se añade un pequeño exceso de trifluorotriacina y se agita la suspensión por algún tiempo. Luego se vierte la mezcla en agua helada, se filtra y se lava bien el residuo con agua. Después de secar en vacío, se obtiene un colorante de la fórmula



15. el cual tinte las fibras de nylon con matices azules.
De manera análoga se obtienen, partiendo de las aminoantraquinonas respectivas, los colorantes siguientes:

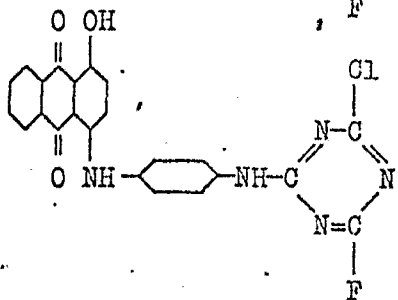
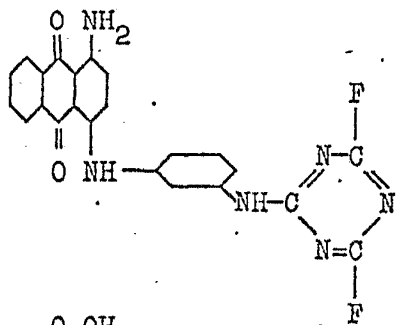
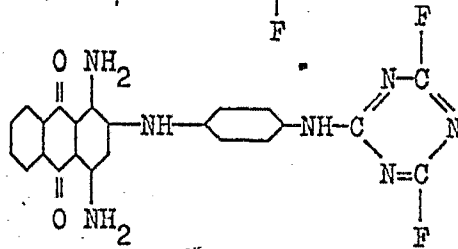
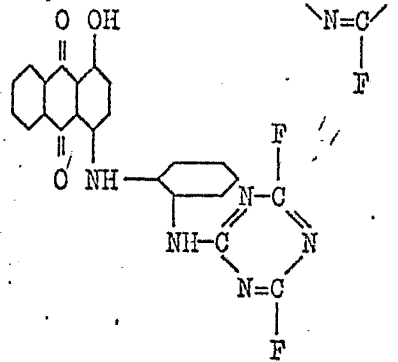
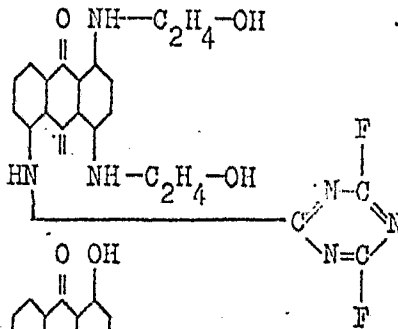
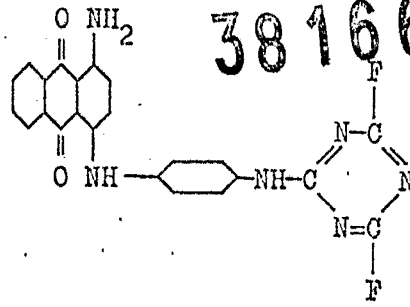


001000

5.	1		<u>Matiz sobre poliamida</u> amarillo
10.	2		rojo anaranjado
15.	3		amarillo dorado
20.	4		escarlata
25.	5		azul

381666

		Matiz sobre poliamida
5.	6	AZUL
	7	id.
10.	8	id.
15.	9	id.
20.	10	id.
25.	11	id.



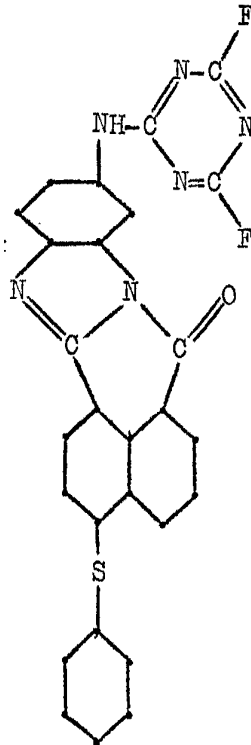


381666

EJEMPLO 4

A una suspensión de 3,9 partes de 4'-tiofenoxi-
-1,2-naftoilén-4-amino-bencimidazol en 80 partes de
ácido acético glacial se añaden a gotas, a la tempe-
5. ratura del ambiente, un pequeño exceso de trifluorotria-
cina. Se agita la mezcla durante una noche y se precipita
el colorante por adición de agua helada. Después de fil-
trar, se lava neutramente el colorante y se le seca en
vacío. Se obtiene un colorante de la fórmula

10.



15.

20

381666

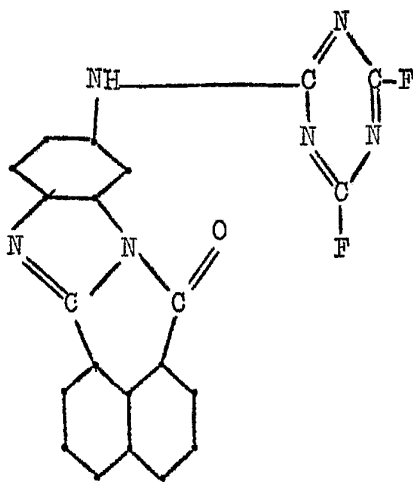


el cual tiñe la poliamida y las fibras de poliéster con matices de color amarillo dorado, de buenas propiedades generales de solidez.

EJEMPLO 5

5. Se suspenden en 160 partes de ácido acético glacial 11,4 partes de 4-amino-naftoilen-bencimidazol, se instila a 25° un pequeño exceso de trifluorotriacina, se calienta a 40-45° C, se agita por una noche, se precipita el colorante por adición de agua helada, se filtra,
10. se lava neutramente y se seca en vacío . Se obtiene un colorante de la fórmula

15.



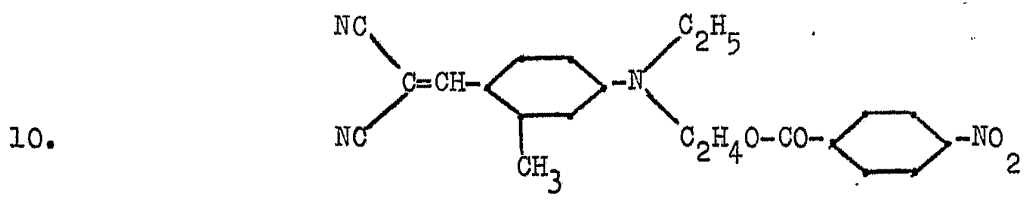


381666

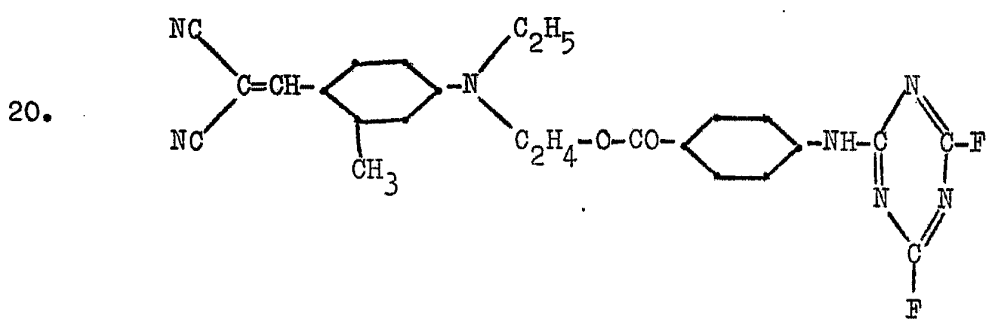
que se separa por succión, se lava neutramente y se seca. Se obtiene un producto rojo anaranjado, que tinte las fibras de nilón con matices rojos.

EJEMPLO 7

5. Se hidrogenan en acetonitrilo 4 partes del producto de la fórmula



15. con un catalizador de carbón paladiado al 10%, hasta que se ha absorbido la cantidad de hidrógeno necesaria para la reducción del grupo nitro, Cuando en el cromatograma de capa delgada no se percibe ya material de partida, se destila el acetonitrilo y se hace reaccionar el residuo en ácido acético glacial con un pequeño exceso de trifluorotriacina. Se obtiene el colorante de la fórmula



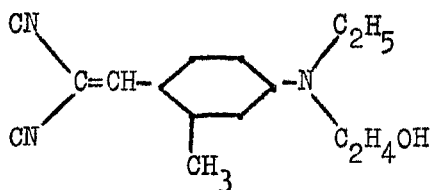


381666

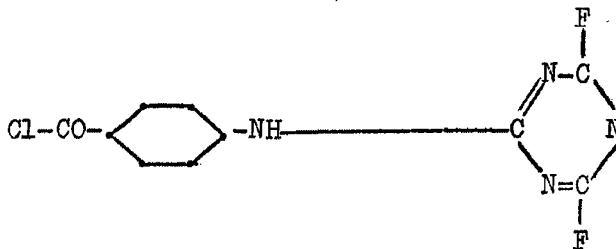
el cual tiñe las fibras de nylon con matices amarillo-verdosos.

Se obtiene también el mismo colorante por acilación del producto de la fórmula

5.



10. con el cloruro de ácido de la fórmula



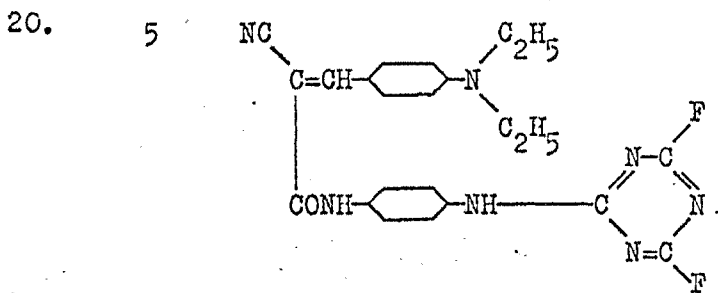
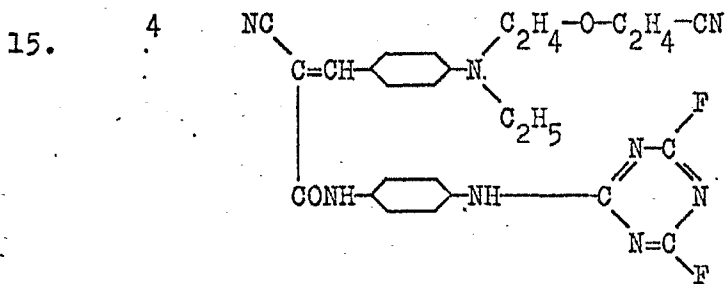
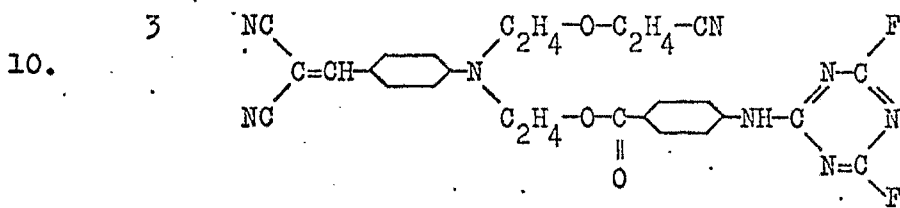
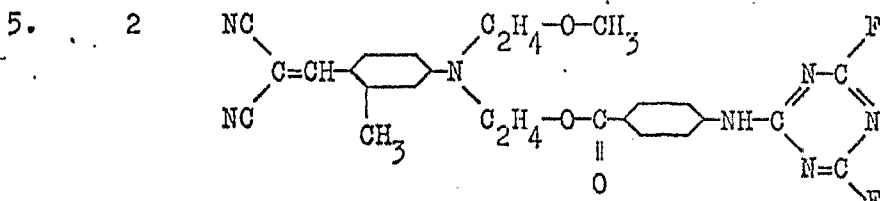
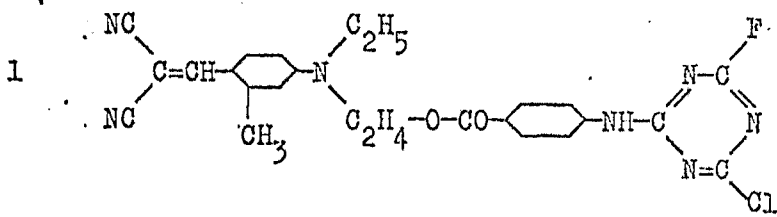
15.

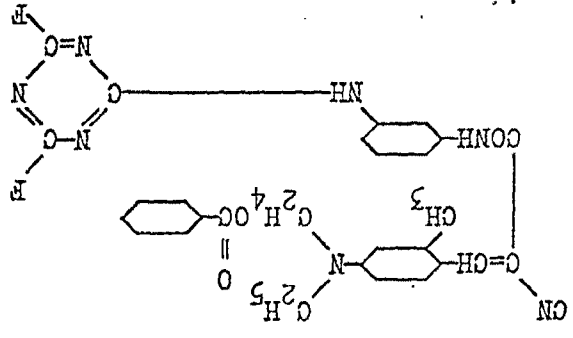
Este cloruro de ácido se obtuvo por acilación de ácido p-aminobenzoico con trifluorotriacina y reacción consecutiva con cloruro de tionilo.

De manera análoga se obtienen los colorantes siguientes, todos los cuales tiñen la poliamida con matices amarilloverdosos:

20.

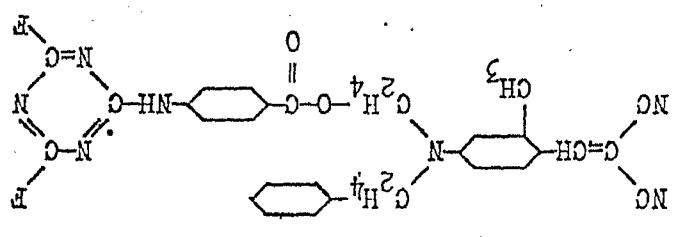
381666



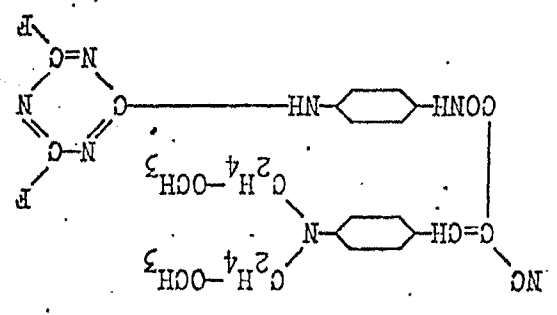


20.

15.



10.



5.

6

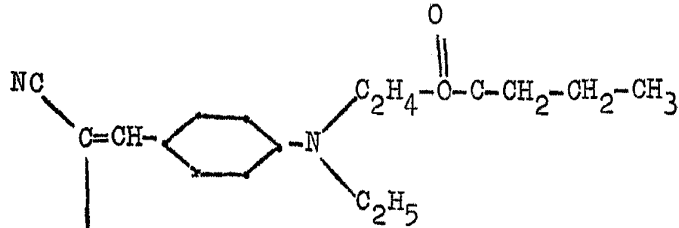
381666



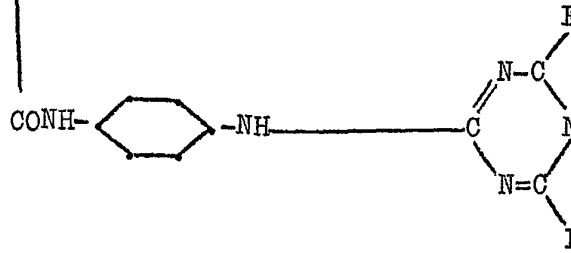


381666

9



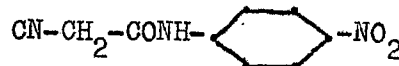
5.



10. EJEMPLO 8

Por condensación de p-nitroanilina con ácido cianoacético en tolueno y eliminación azeotrópica del agua que se origina, se obtiene el derivado de la fórmula

15.

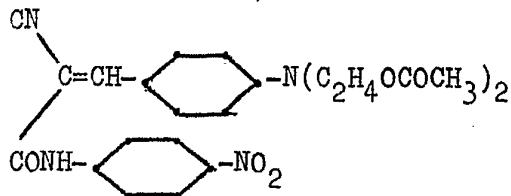


20.

4,3 partes de este producto se condensan en 50 volúmenes de metanol y 5 gotas de piperidina con 5,9 partes de aldehído N,N-di-beta-acetoxietil-p-aminobenzoico. Se obtiene con buen rendimiento el producto de la fórmula

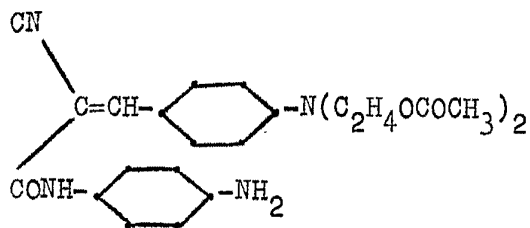


381666



5. Por reducción catalítica con níquel de Raney en dimetilformamida hasta la absorción de la cantidad de hidrógeno necesaria para la reducción del grupo nitro, se obtiene de dicho producto el producto de la fórmula

10.

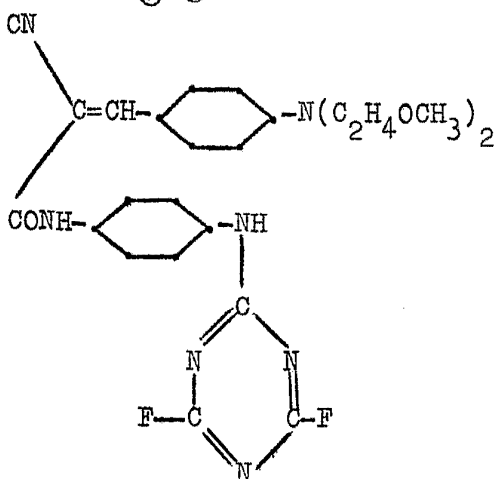


15. 2,25 partes de este producto se tratan en 20 volúmenes de ácido acético glacial y a 15-20° con un pequeño exceso de trifluorotriacina y luego se agita por 20 horas a 15-20°. Se separa por succión el colorante de la fórmula



381666

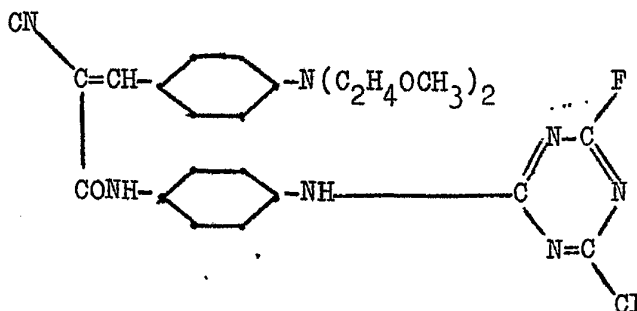
5.



10. se le lava con metanol y se le seca. Este colorante tiñe las fibras de poliamida con matices amariloverdosos vivos.

De manera análoga se obtiene, por reacción con difluorocloro-triacina, el colorante de la fórmula

15.



20. el cual tiñe las fibras de poliamida con matices amarillo-verdosos.

381666

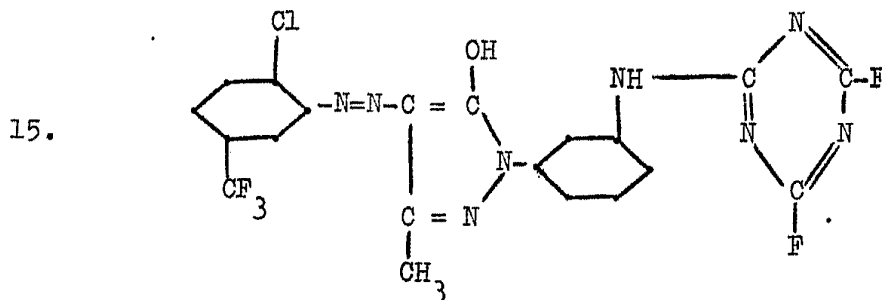
- 69 -



EJEMPLO 9

Se diazoan de la manera ordinaria 19,55 partes de trifluoruro 3-amino-4-clorobenzoico y se copulan con 19 partes de 1-(3'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona. Se
5. aisla el nuevo colorante monoazoico y se le seca.

19,77 partes del colorante se deslienen en 200 partes de tolueno y se trata la dilución, a gotas, a 60° y en el curso de 20 minutos, con un pequeño exceso de trifluorotriacina. A continuación se calienta hasta
10. 60° y se agita durante 6 horas. Después del enfriamiento, se aísla el nuevo colorante, de la fórmula



se le lava con éter de petróleo y se le seca. Este colo-
20. rante aparece como un polvo amarillo, que tiñe las fibras de poliamida con hermosos matices amarillos de muy buenas propiedades de solidez.

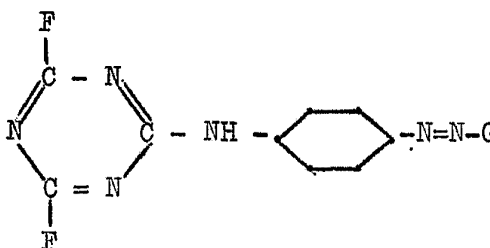
381666



Se llega a un colorante de propiedades igualmente buenas si se emplea como componente de copulación la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona.

De manera análoga se prepararon los colorantes siguientes, que tiñen las fibras de poliamida con matices amarillos y que corresponden a la fórmula

10.



en la que

G es un radical de las fórmulas

15.

1



20.

2



- 71 -
381666



3



5.

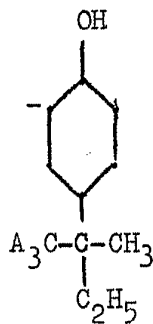
4



10.

15.

5

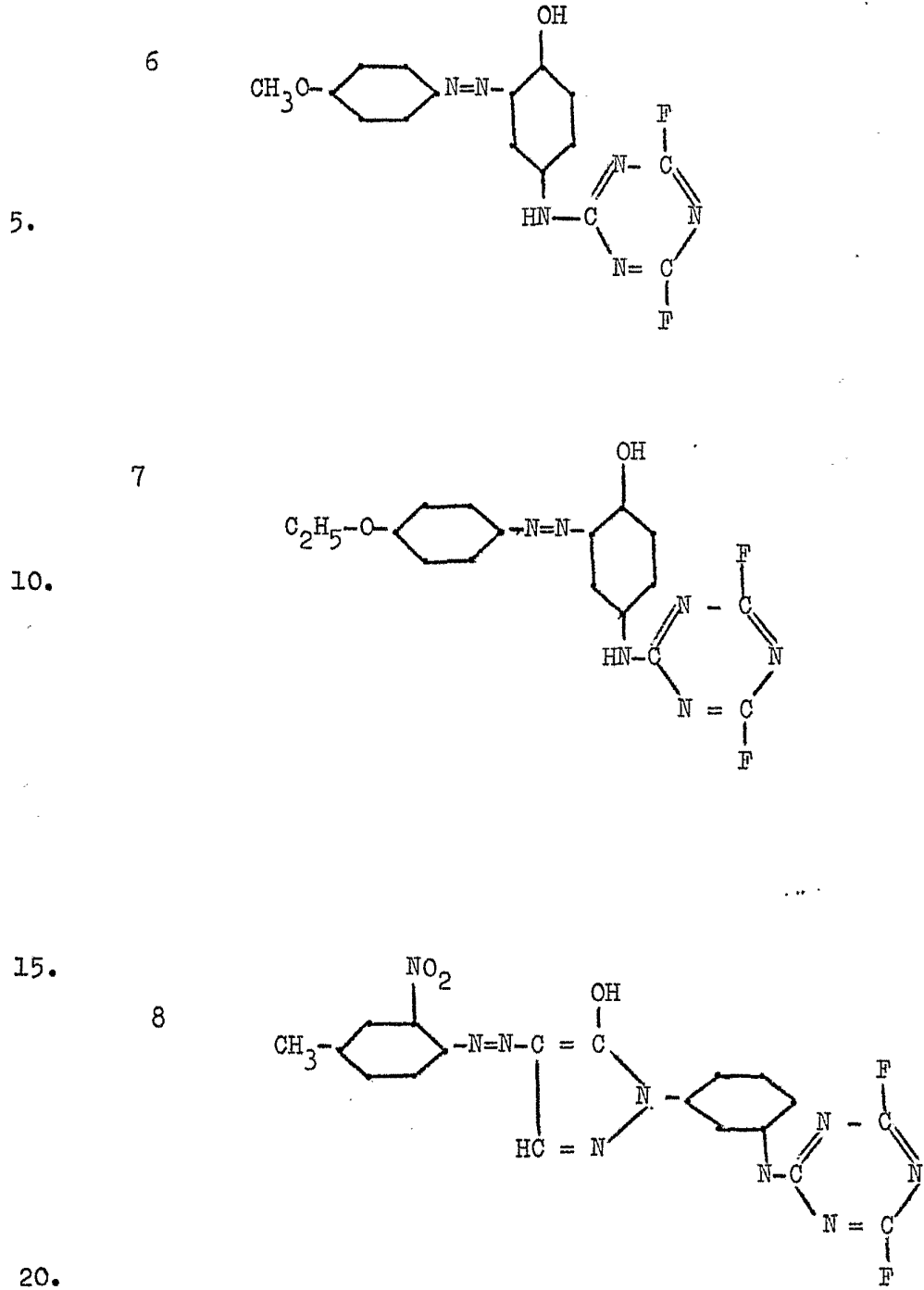


20.

lo mismo que los colorantes de las fórmulas



324666



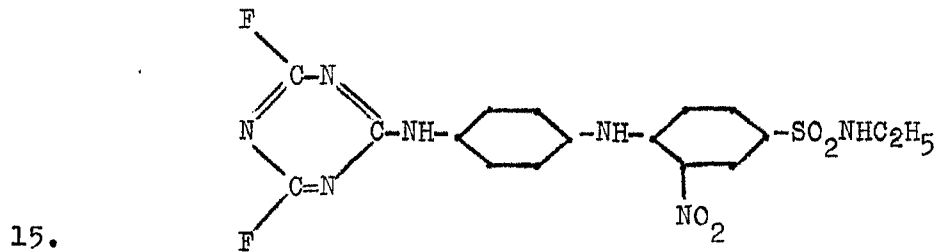
381666



EJEMPLO 10

5. Se disuelven en ácido acético glacial 33,6 partes de N-etilamida de ácido 4'-amino-3-nitro-difenil-amino-1-sulfónico y se agita la solución con un pequeño exceso de trifluorotriacina hasta que queda terminada la reacción. Se precipita entonces el colorante por adición de agua, se le aísla y se le seca en vacío.

10. El colorante, difícilmente soluble en agua pero soluble en los disolventes orgánicos y que tiene la fórmula



constituye un polvo amarillo, que tiñe las fibras de poliamida con matices amarillos de muy buenas propiedades de solidez a la humedad.



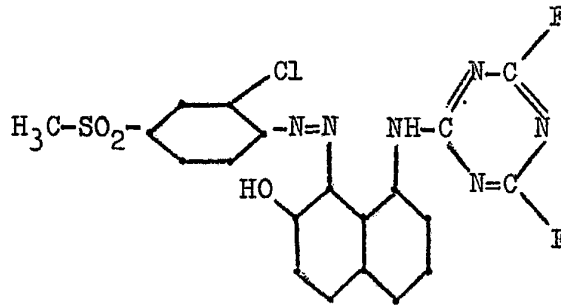
381666

EJEMPLO 11

Se diazoan 20,55 partes de 4-amino-3-clorofenil-
-metilsulfona y se copulan, a 0-5º, con 37,3 partes de 1-
-(difluorotriacínil)-amino-7-oxinaftalina, en medio dé-
5. bilmente alcalino, para formar el colorante monoazoico.

El colorante, insoluble en agua pero soluble
en los disolventes orgánicos y que tiene la fórmula

10.



15.

se aísla y se seca en vacío. Constituye un polvo oscuro,
que tñe las fibras de poliamida y de lana con matices
rojoescarlatas brillantes, de propiedades de solidez
a la humedad especialmente buenas.

EJEMPLO 12

Se suspenden en clorobenceno 5,9 partes
de 5-amino-1,9-pirazolantrona y, a la temperatura del
20. ambiente, se instila un pequeño exceso de trifluorotria-
cina. A continuación se calienta hasta 80º y se agita



381666

por algún tiempo. Luego se deja enfriar, se separa el producto por filtración y se le lava con clorobenceno frío. Después de secar en vacío, se obtiene un colorante que tiñe la poliamida con matices amarillos.

5. ... EJEMPLO 13

Se introducen 10 partes de tejido de tricot de nilón 6,6 ("Helanca"), a 30%, en un baño tintóreo que presenta un pH de 7,9 y que contiene, en 400 volúmenes de agua, 8 partes de bicarbonato sódico y 2 partes de una dispersión acuosa al 5% del colorante obtenido según el Ejemplo 1. En el curso de 45 minutos se calienta hasta la temperatura de ebullición y luego se tiñe hirviendo durante 75 minutos. A continuación se enjuaga bien con agua el material textil y se le seca. Se obtiene una tintura rojoamarillenta, brillante y con alta proporción de colorante no extraíble.

EJEMPLO 14

Se procede como en el Ejemplo 13, pero en lugar del bicarbonato sódico se emplean 0,8 partes de un aducto de 9 moles de óxido de etileno y 1 mol de nonilfenol, con lo cual el pH del baño tintóreo es de 7,0. Se obtiene una tintura tan brillante como la del Ejemplo 13.



381666

EJEMPLO 15

Se procede como en el Ejemplo 13, pero en lugar del bicarbonato sódico se emplean 0,4 partes de acetato amónico y al cabo de 75 minutos se añade

5. 0,1 parte de ácido acético al 80%. Después de la adición del ácido acético, el pH del baño tintóreo es de 5,6. Como material textil se emplean 10 partes de tejido de tricot de nilon 6 ("Perlon"). Se obtiene una tintura tan brillante como la del Ejemplo 13.

10. EJEMPLO 16

Se procede como en el Ejemplo 12, pero se emplean como material textil 10 partes de tejido de tricot de lana blanqueada. Se obtiene una tintura tan brillante como la del Ejemplo 13:

15. Si a continuación se hierve el tejido con una solución alcalina de jabón o una solución de sosa, se obtienen tinturas sumamente sólidas.

EJEMPLO 17

20. En un baño tintóreo que contiene, en 400 partes de agua, 0,8 partes de un aducto de 9 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol y 2 partes



381666

- de una dispersión al 5% del colorante que se ha descrito en el Ejemplo 1, se empieza a 30°, en un aparato para teñir a temperatura alta, la tinción de 10 partes de tejido de tricot de poliéster (tejido de poliéster texturizado "Crimplene"). El pH del baño es de 7,0. Se eleva la temperatura en 15 minutos hasta 120°, lo que hace que se origine una presión de unas 2 atmósferas absolutas, se tiñe a 120° durante 45 minutos y a continuación se enfría hasta 65° en el curso de 10 minutos. Luego se enjuaga en frío el material textil y se le seca. Se obtiene una tintura anaranjada brillante, sólida a la ebullición y al lavado, pero extraíble.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 18

- Se tiñe como en el Ejemplo 19, pero empleando un tejido de tricot muy engrosado de poliacrilonitrilo (high bulk "Orlon"-Tricot). Se obtiene una tintura anaranjada brillante, sólida a la ebullición y al lavado, pero extraíble.
- 15.

- Las dispersiones de colorante empleadas antes se obtienen si se muelen 20 partes de colorante con 140 partes de agua y 40 partes de sodio dinaftilmetan-disulfónico.
- 20.



EJEMPLO 19

381666

- Se introducen 10 partes de tejido de tricot de nilón 6,6 ("Helanca"), a 30º, en un baño tintóreo que presenta un pH de 4-5 y que contiene, en 400 volúmenes de agua, 0,2 partes de ácido acético al 80 % y 2 partes de una dispersión acuosa al 5 % del colorante obtenido según el
5. Ejemplo 1. En el curso de 45 minutos se calienta hasta la temperatura de ebullición y luego se tiñe hirviendo por 30 minutos. A continuación se ajusta a pH 12 por adición de sosa y se sigue hirviendo por 30 minutos más.
10. Luego se enjuaga bien con agua el material textil y se le seca. Se obtiene una tintura rojoamarillenta, brillante y con alta proporción de colorante no extraíble.

EJEMPLO 20

15. Se introducen 10 partes de tejido de tricot de nilón 6,6 ("Helanca"), a 30º, en un baño tintóreo que presenta un pH de 4-5 y que contiene, en 400 volúmenes de agua, 0,02 partes de ácido acético al 80% y 2 partes de una dispersión acuosa al 5 % del colorante obtenido según
20. el Ejemplo 1. Se calienta a 70ºC en el curso de 60 minutos, se mantiene dicha temperatura por 15 minutos más, se lleva hasta ebullición en el curso de 30 minutos y se tiñe hirviendo por 60 minutos. Luego se enjuaga con agua el material textil y se le seca. Se obtiene un tintura rojoamarillenta, brillante y con alta proporción de colorante no extraíble.
- 25.



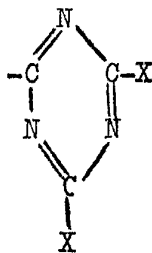
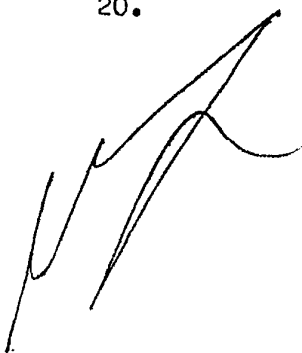
REIVINDICACIONES

381666

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas nums. 10.662/69 del 11.7.69 y 8382/70 del 4.6.70.

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes desprovistos de grupos ácidos hidrosolubilizantes, caracterizado por introducirse, mediante copulación o condensación, a lo menos un radical Z fibrorreactivo, ligado por medio de un grupo amínico, de un heterociclo nitrogenado substituido a lo menos con un átomo de flúor.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por introducirse el radical de una s-triacina substituida con dos átomos de fluor a lo menos.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el radical fibrorreactivo Z es un radical de la fórmula

20.





381685

en la que

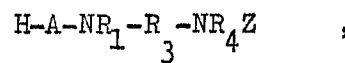
una X es un átomo de flúor y
la otra X es un radical orgánico o un átomo de halógeno.

5. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que en el radical fibrorreactivo Z una X es un átomo de fluor y otra X es un átomo de flúor, un átomo de cloro, un grupo amínico substituido, un radical alcoxílico, un radical hidrocarbúrico o un radical alquilmercáptico.
10. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por acilarse con una di- o trifluoro-s-triacina un grupo amínico acilable contenido en el colorante de partida.
15. 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse, en calidad de agente acilante, la trifluoro-s-triacina.
7. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse, en calidad de agente acilante, la monoclorodifluoro-s-triacina.
20. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por prepararse el colorante por copulación y emplearse un componente de copulación que contiene el radical fluoro-triacinílico fibrorreactivo Z.



381666

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por formularse en posición para, según Vilsmeier, un componente de copulación de la fórmula



5. en la que

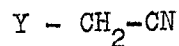
R_1 es un grupo alquílico;

R_3 es un grupo alquilénico o un grupo de la fórmula $-\text{alquileneno-O-CO-C}_6\text{H}_4-$;

y

10. R_4 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico,

y condensarse el aldehído benzoico resultante con un compuesto metilenactivo de la fórmula



15. donde

Y es un grupo cianógeno, carbonamídico, carboalcoxílico o arilsulfonílico,

para formar el colorante estirílico, o bien copularse el componente de copulación con un compuesto de diazonio para formar el colorante azoico.



381666

10. Procedimiento para la preparación de colorantes desprovistos de grupos ácidos hidrosolubilizantes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 82 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 10 de Julio de 1970

p.a.

JAIME ISERN

Firmado: ROQUE SANZ HERRERO