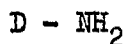


382262



- donde D es el resto de un componente diazoico de la serie del benceno, que puede estar sustituido por átomos de halógeno y/o grupos inferiores alquilo o alcoxi, grupos perfluoroalquilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, carboalcoxi, carbonamido, ciano o nitro, por ejemplo átomos de cloro o de bromo o grupos metilo, etilo, metoxi, trifluorometilo, metilsulfonilo, fenilsulfonilo o carbetoxi, Y es un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo inferior alquilo, alcoxi o acilamino, Z es un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo inferior alquilo o alcoxi, R un átomo de hidrógeno o un grupo inferior alquilo que puede llevar otros sustituyentes, como grupos hidroxilo, alcoxi, acetoxi, carboalcoxi, acetilo o ciano o átomos de halógeno, A es un resto de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y B y C, que pueden ser iguales o distintos, un grupo inferior alcoxi o un grupo amino que puede llevar 1 ó 2 otros sustituyentes, como grupos alquilo, cianalquilo, hidroxialquilo, acetoxialquilo, alcoxialquilo, carboalcoxialquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo - diazotando una amina aromática de la fórmula general (2)



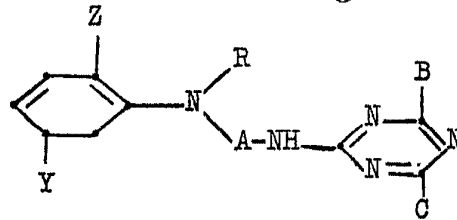
(2)

- donde D tiene el significado indicado anteriormente - y juntándola con un componente azoico de la fórmula general (4)



382262

30



(4)

35

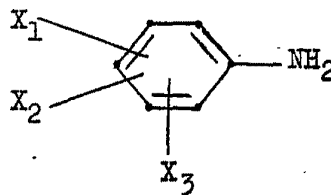
donde Y, Z, R, A, B y C tienen los significados indicados anteriormente.

40

Como componentes diazoicos de la fórmula general D-NH₂ son de considerar para la obtencion de los nuevos colorantes los derivados de anilina que están libres de grupos que hacen soluble en agua, como grupos de ácido carboxílico o de ácido sulfónico, por ejemplo 2-cloro-4-nitroanilina, 4-carbetoxianilina, 2,4-dinitroanilina, 2-ciano-4-nitroanilina, 2,4-dinitro-6-cloroanilina, 2,4-dinitro-6-bromoanilina, 2,6-dicloro-4-nitroanilina o 4-metilanilina. Como componentes diazoicos son particularmente preferidos los

45

derivados de anilina de la fórmula general (3)



50

- donde X₁ representa un átomo de halógeno o un grupo perfluoralquilo y X₂ y X₃ representan, cada uno, un átomo de



382262

55 hidrógeno o de halógeno - con los cuales, por unión con com-
ponentes azoicos de la fórmula general (4), se obtienen co-
lorantes de propiedades particularmente valiosas, como por
ejemplo, además de una gran intensidad de color y claros ma-
tices, solideces muy buenas a la luz y a la sublimación.

60 Los componentes azoicos de la fórmula (4) mencio-
nada empleados según la invención pueden obtenerse por ejem-
plo, de manera en sí conocida, por hidrogenación catalítica
de un derivado de N-cianalquilanilina y transformación del
producto de hidrogenación con una 2-halógeno-1,3,5-triazina
sustituída.

65 Preferiblemente, se ejecuta la reacción de acopla-
miento en medio acuoso, pudiendo ser ventajoso eliminar el
exceso de ácido procedente de la diazotación mediante adi-
ción de un agente antiácido, como solución de sosa cáustica,
carbonato potásico, carbonato sódico, carbonato sódico hi-
drogenado o acetato sódico.

70 Los colorantes así formados son insolubles en agua
y se separan en forma cristalina. El aislamiento puede efec-
tuarse, por ejemplo, por filtración. Entonces, los coloran-
tes son lavados convenientemente con agua hasta que se en-
cuentran libres de electrólito.

75 Con preparados que contienen los nuevos colorantes
en forma de fina distribución así como un agente dispersante,
se obtienen en fibras sintéticas, como por ejemplo fibras de



382262

poliamida, pero ante todo en fibras de poliésteres, como
por ejemplo fibras de tereftalato glicólico de polietileno,
y fibras de acetato de celulosa, como por ejemplo fibras de
80 2 1/2-acetato de celulosa y fibras de triacetato de celulo-
sa, coloraciones e impresiones de color intenso y claras, de
buena constitución y con muy buenas propiedades de fabrica-
ción y de uso, como por ejemplo solidez térmica y a la luz.
Son de resaltar particularmente las muy buenas solídeces al
85 mojado - como por ejemplo la solidez al lavado a 60º C. o
la solidez alcalina al sudor - de los teñidos e impresiones
en fibras de acetato de celulosa.

Para el teñido de fibras de poliéster y de aceta-
to de celulosa, se emplean convenientemente los nuevos colo-
90 rantes en forma de granulado o de polvo, o de preparado lí-
quido y vertible. Los mismos son adecuados para el teñido
en líquido acuoso a temperaturas de más de 100º C. a pre-
sión o, a 100º C, aproximadamente, en presencia de vehícu-
los a presión atmosférica, lo mismo que para el procedimien-
95 to de termosol, con el cual se impregnan tejidos o géneros
de punto de fibra de poliéster con suspensiones de los nue-
vos colorantes, se secan a temperaturas de menos de 100º C.
y se exponen durante corto tiempo a temperaturas de 180º -
220º C. También para teñir mezclas de fibras que contienen
100 fibras de poliéster, los nuevos colorantes son muy adecua-
dos. Al teñir mezclas de, por ejemplo, poliéster y lana, la

382262



1970

lana se tiñe sólo poco. Mediante tratamiento reductor ulterior o lavado con emulgente, puede eliminarse con facilidad el teñido de la lana. Además, los nuevos colorantes son perfectamente adecuados para el teñido de fibras de poliéster con disolventes orgánicos, para lo cual se debe considerar, ante todo, hidrocarburos halogenados con puntos de ebullición comprendidos entre 100° y 180° C., y preferiblemente entre 110° y 150° C., como por ejemplo percloroetileno. En soluciones de los nuevos colorantes en percloroetileno, se obtienen en poliésteres, a temperatura de ebullición, teñidos que se distinguen por su gran intensidad de color y excelentes solidez de fabricación y de uso, como las de los teñidos obtenidos por procedimientos clásicos. Para obtener estampaciones en materiales de poliéster o de acetato de celulosa, se emplean los nuevos colorantes en forma de preparados acuosos que, además del colorante en estado de fina distribución, contienen adecuados agentes espesantes, como carbometoxicelulosa o preparados de harina de semilla de algarroba, o mezclas de los mismos, y, en el caso de materiales de fibras de poliéster, también aceleradores de fijación. La fijación se verifica mediante tratamiento con vapor durante 30 a 60 minutos a temperatura atmosférica, o, durante 10 a 30 minutos, a presión aumentada hasta 2 atmósferas relativas. La fijación sobre materiales de fibras de poliéster puede verificarse mediante la acción de aire ca-

382262



liente de 180º - 220º C. durante 30 a 90 segundos.

En los ejemplos, las partes en peso son a las partes en volumen como el kilo al litro.

130

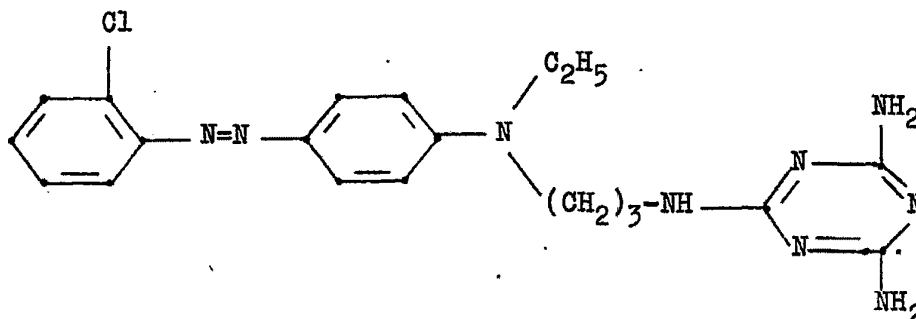
Ejemplo 1

Se disuelven en caliente 127,5 partes en peso de 2-cloroanilina en 1000 partes en volumen de agua y 300 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado. Agitando, se enfría a temperatura ambiente la solución y se adiciona con 250 partes en peso de hielo. A continuación, se diazota con 200 partes en volumen de solución de nitrito sodico 5N, que se cargan de modo que la temperatura no supera + 5º C. Se alimenta esta solución diazoica, agitando, a una solución de 287 partes en peso de N-etil-N-γ-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina en 2500 partes en volumen de agua y 100 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado, que contiene, además, 500 partes en peso de hielo. Mediante adición de 400 partes en peso de acetato sódico, se regula el valor pH de la solución sobre 4 - 5. El acoplamiento ha incluido al poco tiempo. Se filtra por aspiración la materia colorante separada en forma cristalina y se láva con agua hasta que la torta de filtración se encuentra libre de electrolito. Después de secar a 60º C., se obtienen 405 partes en peso del colorante de la fórmula

382262



150



155

que, en forma finamente distribuída, produce, en fibras de poliéster, teñidos de un intenso y claro color amarillo de muy buena solidez de fijación térmica y a la luz y, en fibras de acetato de celulosa, produce también teñidos de muy buena solidez a la luz y al mojado.

Ejemplo 2

160

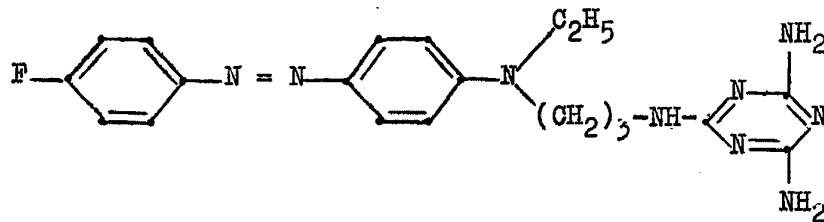
Se disuelven, agitando, en 500 partes en volumen de ácido clorhídrico 5n, 111 partes en peso de 4-fluoroanilina y se adicionan con 250 partes en peso de hielo. Agitando, se añaden a gotas 200 partes en volumen de solución de nitrato sódico 5n. Agitando, se prepara una solución de 287 partes en peso de N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propilnilina en 2500 partes en volumen de agua y 100 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado, que contiene además 500 partes en peso de hielo, y se adiciona con la solución de cloruro de 4-flúor-fenildiazonio. El valor pH de la solución es regulado luego, mediante adición de 325 partes en peso de acetato sódico, sobre 4 - 5. El acoplamiento ha concluido poco tiempo después. Se filtra por aspi

170



382262

175 ración el colorante que se ha separado en forma cristalina y se lava con agua hasta que la torta de filtración se encuentra libre de electrólito. Previo secado a 60° C., se obtienen 356 partes en peso del colorante de la fórmula



185 que, en forma finamente distribuida, produce en fibras de poliéster teñidos de un intenso y claro color amarillo de muy buena solidez a la luz y térmica, y, en fibras de acetato de celulosa, teñidos de un intenso color amarillo de muy buenas solideces a la luz y al mojado.

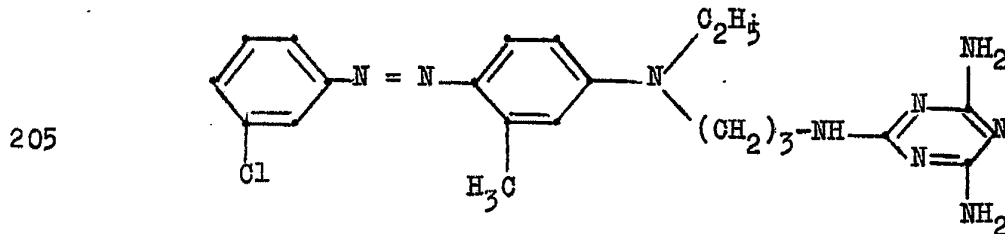
Ejemplo 3

190 Se disuelven en 500 partes en volumen de ácido clorhídrico 5n 127,5 partes en peso de 3-cloroanilina, se adicionan con 250 partes en peso de hielo y se diazotan con 200 partes en volumen de solución de nitrito sódico 5n. Esta solución diazoica es conducida, agitando, a una solución de 301 partes en peso de N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-m-toluidina en 2500 partes en volumen de agua y 100 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado, que
195 contiene además 500 partes en peso de hielo. Añadiendo 325



382262

partes en peso de acetato sódico, se regula la mezcla sobre un valor pH de 4 - 5, con el cual la reacción de acoplamiento concluye pronto. Se filtra por aspiración y se lava con agua el colorante, que se separa en forma cristalina, hasta que la torta de filtración se encuentra libre de electrolito. Después de secar a 60° C., se obtienen 412 partes en peso del colorante de la fórmula



que, en forma finamente distribuida, produce, en fibras de poliéster, teñidos de un intenso color amarillo de muy buenas solidez a la luz y térmica y que, en fibras de acetato de celulosa, produce también teñidos de un intenso color amarillo de muy buena solidez a la luz y térmica.

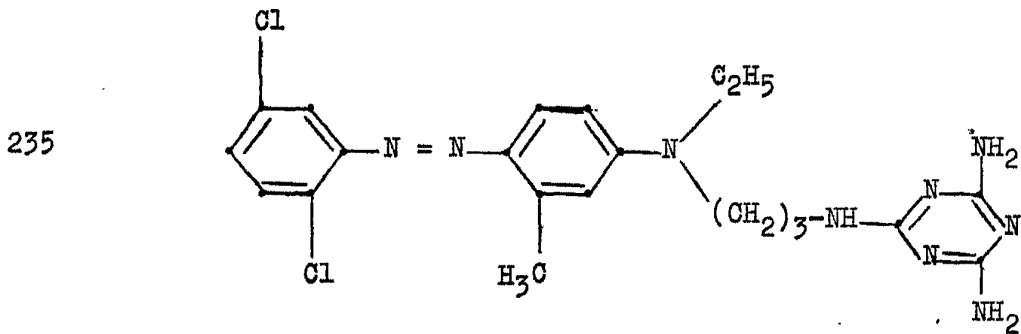
210 Ejemplo 4

Se disuelven, a temperatura de ebullición, 162 partes en peso de 2,5-dicloroanilina en 200 partes en volumen de agua y 200 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado, y se enfría agitando vigorosamente. A la suspensión del clorhidrato separado, se añaden 500 partes en peso de hielo, se añaden a gotas, agitando, 200 partes en volumen de solución de nitrito sódico 5n y se sigue agitando la mez



382262²⁰

220 cla hasta una total solución. Esta solución diazoica es ali-
 mentada, agitando, a una solución de 301 partes en peso de
 N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-m-
 toluidina en 2500 partes en volumen de agua y 100 partes en
 volumen de ácido clorhídrico concentrado, que contiene, ade-
 225 más, 500 partes en peso de hielo. Luego, mediante adición
 de 325 partes en peso de acetato sódico, se regula el valor
 pH de la mezcla sobre 4 - 5. La reacción de acoplamiento con-
 cluye al poco tiempo. El colorante formado se separa en for-
 ma cristalina y es aislado mediante filtración por aspiración
 230 y lavado con agua, hasta que la torta de filtración se en-
 cuentra libre de electrólito. Previo secado a 60° C., se ob-
 tienen 435 partes en peso del colorante de la fórmula



240 que, en forma de fina distribución, produce en fibras de po-
 liester teñidos de un intenso color naranja de muy buenas so-
 lideces térmica y a la luz y, en fibras de acetato de celulo-
 sa, también intensos teñidos de color naranja de muy buenas
 solideces a la luz y al mojado.

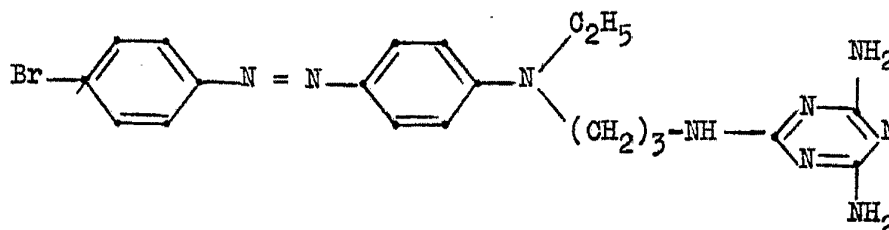


38226220

Ejemplo 5

245 Se disuelven en caliente 172 partes en peso de 4-bromoanilina en 1000 partes en volumen de agua y 300 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado y se enfrían, agitando, a temperatura ambiente. Luego, se añaden 250 partes en peso de hielo y se añaden a gotas, a una temperatura comprendida entre 0° y 5° C., 200 partes en volumen de solución de nitrito sódico 5n. Se alimenta esta solución diazoica, agitando, a una solución de 287 partes en peso de N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina en 2500 partes en volumen de agua y 100 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado al que han sido añadidas 500 partes en peso de hielo. Añadiendo 400 partes en peso de acetato sódico, se regula sobre 4 - 5 el valor pH. La reacción de acoplamiento concluye al poco tiempo. El colorante que se separa en forma cristalina es filtrado por aspiración y lavado con agua hasta que la torta de filtración se encuentra libre de electrólito. Después del secado a 60° C., se obtienen 430 partes en peso de colorante de la fórmula

265





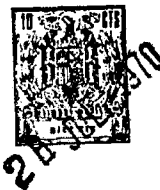
382262

que, en forma de fina distribución, produce en fibras de poliéster y respectivamente en fibras de acetato de celulosa, unos teñidos amarillos de muy buenas solidez térmica y a la luz y respectivamente de muy buenas solidez a la luz y al mojado.

Si se diazotan los componentes diazoicos indicados en la Tabla siguiente, columna 5, por uno de los procedimientos descritos en los anteriores Ejemplos - o por otro procedimiento adecuado, eventualmente con eliminación del exceso de ácido procedente de la diazotación, mediante adición de un medio antiácido - con los componentes azoicos indicados en la columna 2, se obtienen colorantes que, en forma de fina distribución, producen en fibras de poliéster y de acetato de celulosa teñidos de los tonos indicados en la columna 3, de propiedades de solidez completamente buenas y análogas a las de los ejemplos anteriores.

T a b l a

Ejemplo nº	Componente diazoico	Componente azoico	Teñido de fibras de poliéster o de acetato de celulosa
285			
290	6 2-cloro-4-nitroanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina	rojo
295	7 4-metilanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina	amarillo
	8 4-carbetoxianilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina	amarillo-dorado



382262

300	Ejemplo nº	Componente diazoico	Componente azoico	Teñido de fibras de poliester o de acetato de celulosa
305	9	2,4-dinitro-6-cloroanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-3-metilanilina	violeta
310	10	2,6-dicloro-4-nitroanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-3-metilanilina	rojo-pardo
315	11	2,4-dinitro-6-cloroanilina	N-metil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-2-metoxi-5-acetaminianilina	azul
320	12	3-cloroanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina	amarillo
325	13	4-cloroanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina	amarillo
330	14	2,4-dicloroanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina	amarillo-dorado
330	15	2,5-dicloroanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina	amarillo-dorado
335	16	2,4,5-tricloroanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina	naranja
340	17	2-bromoanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina	amarillo



382262

Ejemplo nº	Componente diazoico	Componente azoico	Teñido de fibras de políester o de acetato de celulosa
345	3-bromoanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-di-amino-1,3,5-triazinil-amino)-propil-anilina	amarillo
350	4-bromoanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-di-amino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina	amarillo
355	4-cloroanilina	N-metil-N-gamma-(4,6-di-amino-1,3,5-triazinil-amino)-propil-3-cloroanilina	amarillo
360	3-bromoanilina	N-metil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-3-cloro-anilina	amarillo
	2-cloro-5-trifluorometil-anilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinil-amino)-propil-anilina	naranja
365	3-cloroanilina	N-(beta-hidroxietil)-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina	amarillo
370	4-cloroanilina	N-(beta-hidroxietil)-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-anilina	amarillo
375	2-cloroanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-3-metil-anilina	amarillo
380	4-cloroanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-3-metil-anilina	amarillo

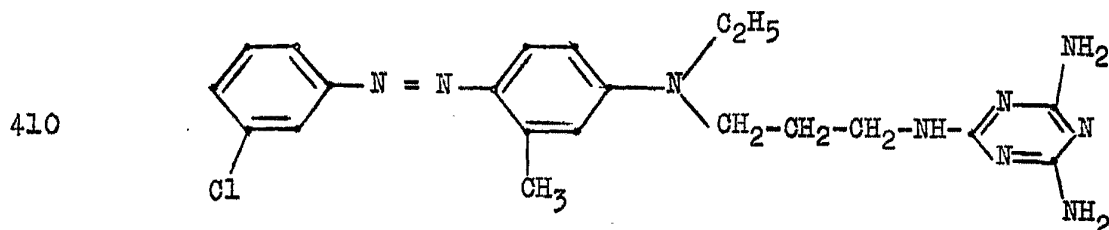


382262

Ejemplo nº	Componente diazoico	Componente azoico	Tañido de fibras de polietileno o de acetato de celulosa
385	27 4-fluoroanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-3-metil-anilina	amarillo
390	28 2,4-dicloroanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-3-metil-anilina	amarillo-dorado
395	29 2,5-dicloroanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-3-metil-anilina	naranja
400	30 3-bromoanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-3-metil-anilina	amarillo
405	31 4-bromoanilina	N-etil-N-gamma-(4,6-diamino-1,3,5-triazinilamino)-propil-3-metil-anilina	amarillo

405 Ejemplo 32

Quando se procede de la manera descrita en el Ejemplo 3 y se emplea el colorante, así obtenido, de la fórmula



en una preparación acuosa que, además del colorante en estado de fina distribución y de un agente dispersante, contiene un espesante, como por ejemplo carbometoxicelulosa, y un

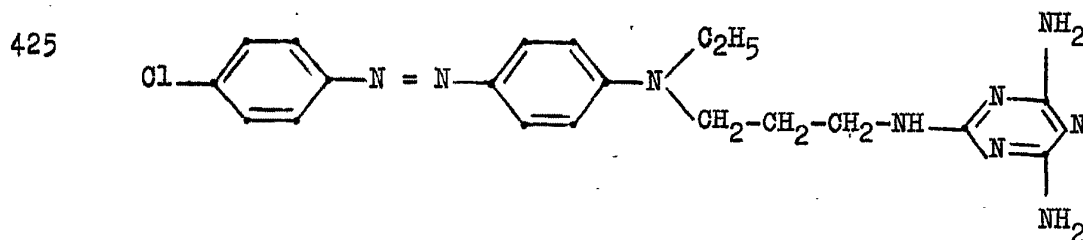


382262

415 acelerador de fijación, según procedimientos corrientes para estampar materiales de fibras de poliéster, se obtienen estampados de un intenso y claro color amarillo de muy buenas solideces de fijación térmica y a la luz.

Ejemplo 33

420 Si, en el Ejemplo 5, se emplean, en lugar de las 172 partes en peso de 4-bromoanilina, 127,5 partes en peso de 4-cloroanilina y se procede por lo demás como se describe en el Ejemplo 5, se obtienen 386 partes en peso del colorante mencionado en el Ejemplo 13 de la fórmula



430 que produce en fibras de poliéster, en una solución en percloroetileno, a temperatura de ebullición, teñidos de intenso y claro color amarillo, provistos de muy buenas solideces de fijación térmica y a la luz.

435 Esta patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el número P 19 38 579.6 y tiene la prioridad de fecha 30 de julio de 1969 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de Paris.

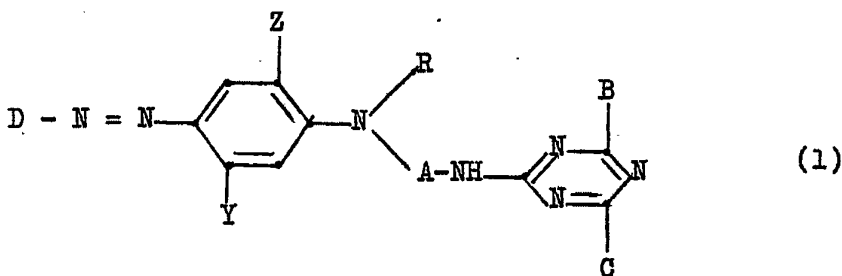
382262 28



REIVINDICACIONES

440

1).- Procedimiento para la obtención de colorantes monoazoicos insolubles en agua de la fórmula general (1)



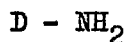
445

450

455

- en la que representan D el resto de un componente diazoico de la serie del benceno, que puede estar sustituido por átomos de halógeno y/o grupos inferiores alquilo o alcoxi, grupos perfluoroalquilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, carbalcoxi, carbamido, ciano o nitro, Y un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo inferior alquilo, alcoxi o acilamino, Z un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo inferior alquilo o alcoxi, R un átomo de hidrógeno o un grupo inferior alquilo, que puede llevar otros sustituyentes, A un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y B y C, que pueden ser iguales o distintos, un grupo inferior alcoxi o un grupo amino que puede llevar uno o dos otros sustituyentes - caracterizado por el hecho de diazotarse aminas de la fórmula general (2)

460



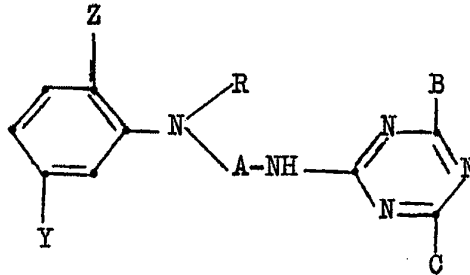
(2)

382262



- en la que D tiene el significado anteriormente indicado -
y unirse con componentes azoicos de la fórmula general (4)

465



donde Y, Z, R, A, B y C tienen los significados indicados
anteriormente.

470

2).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORAN-
TES MONOAZOICOS INSOLUBLES EN AGUA"

Esta memoria consta de 19 hojas foliadas y mecano-
grafiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 28 de julio de 1.970