

382409



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>e 09</u> _____
SUBCLASE <u>b</u> _____

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 AZOICOS"
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a colorantes azoicos que contienen a lo menos un radical de un colorante estirflico y sobre todo a los colorantes de esta indole que carecen de grupos sulfónicos.

5. Los nuevos colorantes se obtienen procediendo, por el orden de sucesión que se quiora, a:
- a) condensar un componente de copulación que contiene un radical de la fórmula $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CN}$ con un p-amino-benzoaldehido, eventualmente N,N-dialquilado, y
 10. b) copularlo con el compuesto de diazonio de un componente diazoico, y

382409

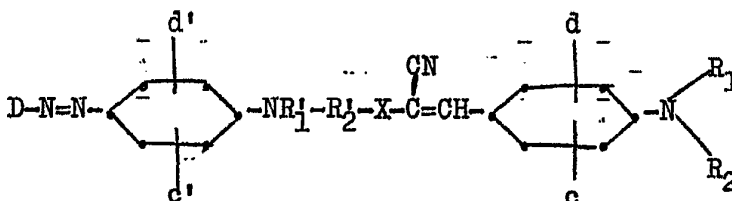


y

B es el radical de un componente de copulación, mientras que

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

5. y en particular los colorantes de la fórmula



10. en la que

c, d y d' significan cada uno un átomo de hidrógeno o de cloro, un grupo alquílico inferior, un grupo alcofílico inferior, un grupo fenílico, un grupo fenoxílico o un grupo feniltio;

15. c' significa lo mismo que c, d ó d' o aún un átomo de bromo, un grupo trifluorometílico o un grupo acilamínico;

20. R'₁ significa un radical alquílico (eventualmente, substituído) que eventualmente forma una cadena tetrametilénica ligada en posición orto con el radical bencénico;

25. R'₂ significa un radical alquilénico, eventualmente substituído y eventualmente interrumpido por heteroátomos;

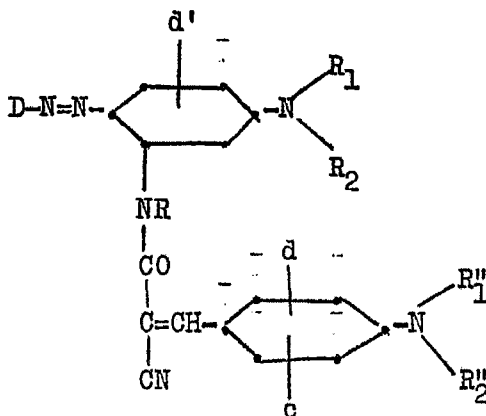
y

R₁, R₂, X y D tienen el mismo significado que antes.

Valiosos son también los colorantes de la fórmula



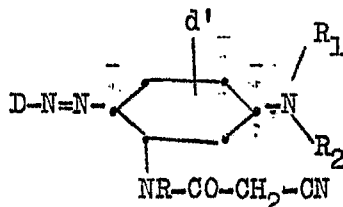
5.



10.

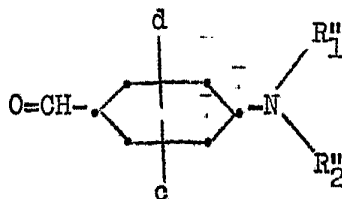
los cuales son asequibles por condensación a partir de la amida de ácido cianoacético de la fórmula

15.



y el aldehído p-aminobenzoico de la fórmula

20.



en la que

D, R₁, R₂, c, d y d' tienen el mismo significado que antes;

25.

R''₁ y R''₂ tienen el mismo significado que R₁ y R₂;

y

R es un radical alquílico inferior (en particular, un grupo metílico) o, de preferencia, un átomo de hidrógeno.

382409

- 5 -



Los radicales \underline{c} , \underline{d} y \underline{d}' representan átomos de hidrógeno, átomos de cloro, radicales alquílicos o alcoxílicos inferiores (como el radical metílico, etílico, metoxílico o etoxílico) o radicales feniltio o fenoxílicos.

5. El radical \underline{c}' puede significar lo mismo que \underline{c} y además representar también un átomo de bromo, un grupo trifluorometílico o un grupo acilamínico eventualmente alquilado (de preferencia, metilado) en el átomo de nitrógeno y en el que el radical acílico es el radical de un ácido carboxílico inferior (como un radical formílico, acetílico, propionílico, butirílico o benzoílico), el radical de un ácido monosulfónico orgánico (como un radical de ácido metanetan- o p-toluen-monosulfónico) o el radical de un monoéster o una monoamida de ácido carbónico (como un radical metoxicarbonílico, fenoxicarbonílico, aminocarbonílico o butilaminocarbonílico).
- 10.
- 15.

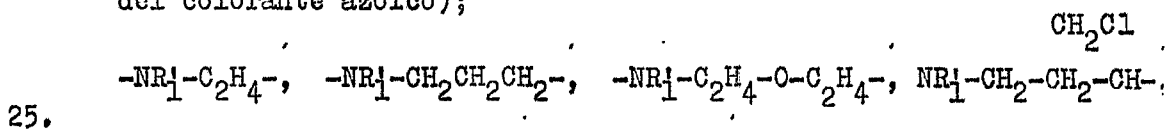
- Los grupos R_1 , R_2 y R'_1 pueden ser iguales o diferentes y significar átomos de hidrógeno, grupos alquílicos simples o grupos alquílicos substituidos, por ejemplo, grupos alquílicos halogenados, como los grupos de beta-cloroetilo, beta,beta,beta-trifluoroetilo o beta,gamma-dicloropropilo; bencilo, beta-feniletilo, beta-cianoetilo, alcoxialquilo, como beta-etoxietilo o delta-metoxibutilo; hidroxialquilo, como beta-hidroxietilo o beta,gamma-dihidroxipropilo; carboalcoxilo, como beta,carbo-(metoxi-, etoxi- o propoxi)-etilo (en cuyo caso el grupo alquílico terminal puede llevar en posición omega' grupos ciano, carboalcoxílicos, aciloxílicos o alcoxílicos) o beta- o gamma-carbo-(metoxi- o etoxi)-propilo; acilaminoalquilo, como beta-(acetil- o formil)-
- 20.
- 25.



- aminoetilo; aciloxialquilo, como beta-acetiloxietilo o beta, gamma-diacetoxipropilo; beta-alquilsulfonilalquilo, como beta-metansulfoniletilo o beta-etansulfoniletilo; alquilo- o aril-carbamoiloxialquilo, como beta-metilcarbamoiloxietilo; alquilo- o aril-carbamoiloxialquilo, como beta-(metoxi-, etoxi- o isopropiloxi)-carboniloxietilo; gamma-acetamidopropilo, beta-(beta'-acetiletotoxicarbonil)-etilo, beta-beta'-(ciano-, hidrox-, metoxi- o acetoxi)-etoxi-carbonil-etilo, cianoalcoxialquilo, beta-carboxietilo, beta-acetiletilo,
5. beta-dietilaminoetilo, beta-cianoacetoxietilo, beta-benzoiloxietilo o beta-(p-alcoxi- o fenoxibenzoil-oxi)-etilo. Los grupos R₁ y R₂ no contienen por lo general más de ocho, y preferentemente no más de cinco, átomos de carbono. El radical c se halla de preferencia en posición orto respecto
10. al grupo vinilidénico.

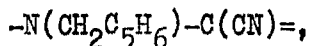
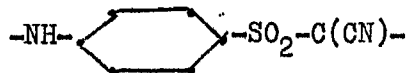
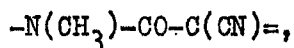
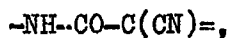
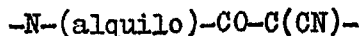
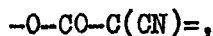
Se prefieren en particular los colorantes estirílicos de esta índole que presentan en el anillo fenilénico un substituyente alquílico en posición orto respecto al grupo vinilidénico.

20. Como ejemplos de radicales alquilénicos R'₂ cabe señalar los siguientes (aquí, para caracterizar la posición se ha incluido en la representación el grupo amínico terminal del colorante azoico);



El radical X es, por ejemplo, un grupo de las fórmulas siguientes (aquí, para caracterizar la posición, se incluye el grupo -C(CN)=):

382409



5.

La introducción del radical X se efectúa por condensación; por ejemplo, mediante transesterificación de un éster de colorante estirílico con un componente de copulación que contenga en el átomo de nitrógeno un grupo beta-hidroxietílico.

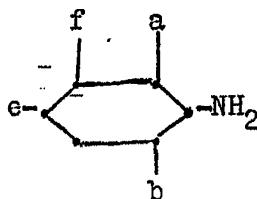
10.

El radical diazoico D se deriva principalmente de aminas monocíclicas o bicíclicas de la fórmula



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

20.



25.

donde

a significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilico o alcofilico, nitroso, cianogeno, carboalcofilico o alquilsulfónico;



- b significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, cianógeno o trifluorometílico;
- e significa un grupo nitroso, cianógeno, carboalcoxílico o alquilsulfonílico o un átomo de halógeno;
- 5. y
- f significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo carboalcoxílico o carbonamídico.
- 10. A título de ejemplos cabe señalar:

 - el 2-aminotiazol,
 - el 2-amino-5-nitrotiazol,
 - el 2-amino-5-metilsulfonil-tiazol,
 - el 2-amino-5-cianotiazol,
 - 15. 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,
 - 20. la 3-aminopiridina,
 - la 3-aminoquinolina,
 - el 3-aminopirazol,
 - el 3-amino-1-fenilpirazol,
 - el 3-aminoindazol,
 - 25. 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,

382409



- el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-tiocianobenzotiazol,
- 5. el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- 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,
- 10. 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-metilsulfonil-tiofeno,
- el 2-amino-3,5-bis-(metilsulfonil)-tiofeno,
- el 5-amino-3-metil-isotiazol,
- 15. el 2-amino-4-ciano-pirazol,
- el 2-(4'-nitrofenil)-3-amino-4-cianopirazol,
- la 3- o 4-aminoftalimida,
- el aminobenceno,
- el 1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,
- 20. el 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
- 25. el 1-amino-2-bromo-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-metilsulfonilbenceno,
- el 1-amino-2-metilsulfonil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-metilsulfonilbenceno,



- el 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-hidroxiethylsulfonil)-
benceno,
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-cloroethylsulfonil)-
benceno,
- 5. el 1-amino-2-methylsulfonil-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2-methylsulfonil-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
el 1-amino-2,4-dicianobenceno,
el 1-amino-2-ciano-4-methylsulfonilbenceno,
- 10. el 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,
el 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno,
el éster ciclohexílico de ácido 4-amino-benzoico,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno
- 15. y en particular
el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
además de las amidas de ácido 1-aminobencen-2-, -3- ó
-4-sulfónico, como la
N-metilamida,
- 20. N,N-dimetilamida o
N,N-diethylamida,
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-
2-amino-naftalin-6-sulfónico,
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-1-
aminobencen-2-, -3- ó -4-sulfónico,
- 25. la amida de ácido N-isopropil-1-aminobencen-2-, -3-
ó -4-sulfónico,
la amida de ácido N,gamma-metoxipropil-1-aminobencen-
2-, -3- ó -4-sulfónico,

382409



la amida de ácido N, N-bis-(beta-hidroxi-etil)-
-1-aminobencen-2-, -3- ó -4-sulfónico,

la amida de ácido 1-amino-4-clorobencen-2-sulfónico,

y los derivados N-substituidos

5. sulfamato de 2-, 3- ó 4-aminofenilo,
sulfamato de 2-amino-4-, -5- ó -6-metilfenilo,
sulfamato de 2-amino-5-metoxi-fenilo,
sulfamato de 3-amino-6-clorofenilo,
sulfamato de 3-amino-2,6-diclorofenilo,
10. sulfamato de 4-amino-2- o -3-metoxifenilo,
sulfamato de N,N-dimetil-2-aminofenilo,
sulfamato de N,N-di-n-butyl-2-aminofenilo,
sulfamato de N,N-dimetil-2-amino-4-clorofenilo,
sulfamato de N,n-propil-3-aminofenilo,
15. sulfamato de N,N-di-n-butyl-3-aminofenilo,
N-sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-morfolina,
sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-piperidina,
sulfamato de N-ciclohexil-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de N-(N-metil-anilín)-O-(3-aminofenilo),
20. sulfamato de N,N-di-etil-3-amino-6-metilfenilo,
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),
25. sulfonato de O-bencil-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de O-etil-O-(4-amino-2,6-dimetil-fenilo),
4-aminoazobenceno,
3,2'-dimetil-4-aminoazobenceno,
2-metil-5-metoxi-4-aminoazobenceno,

382409



- 4-amino-2-nitroazobenceno,
2,5-dimetoxi-4-aminoazobenceno,
4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
2-metil-4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
5. 3,6,4'-trimetoxi-4-aminoazobenceno,
4'-cloro-4-aminoazobenceno,
2'- o 3'-cloro-4-aminoazobenceno,
3-nitro-4-amino-2', 4'-dicloroazobenceno y
amida de ácido 4-aminoazobenceno-4'-sulfónico.
10. En lugar de los componentes diazoicos que se han mencionado antes, exentos de grupos ionógenos hidrosolubilizantes, pueden emplearse también los que contienen grupos fibrorreactivos, como, por ejemplo:
- radicales s-triacinílicos que lleven en el anillo triacínico uno o dos átomos de cloro o de bromo,
 - 15. - radicales pirimidílicos que lleven en el anillo pirimidínico uno o dos átomos de cloro o uno o dos grupos de arilsulfonilo o alcansulfonilo,
 - grupos mono- o bis-(gamma-halogen-beta-hidroxi-propil)-amínicos,
 - 20. - radicales beta-halogenetilsulfamílicos,
 - grupos beta-halogenetoxílicos,
 - grupos beta-halogenetilmercápticos,
 - grupos 2-cloro-benzotiazolil-6-azoicos,
 - 25. - grupos 2-clorobenzotiazolil-6-amínicos,
 - radicales gamma-halogen-beta-hidroxi-propilsulfamílicos,
 - grupos cloroacetilamínicos,
 - grupos alfa,beta-dibromopropionílicos,

382409



- grupos vinilsulfonílicos y
- grupos 2,3-epoxipropílicos.

Componentes diazoicos fibrorreactivos apropiados son, por ejemplo:

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

La diazoación de dichos componentes diazoicos puede, según la posición del grupo amínico correspondiente, efectuarse, por ejemplo, con ayuda de ácido mineral y nitrato sódico o, por ejemplo, con una solución de ácido nitrosil-sulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.

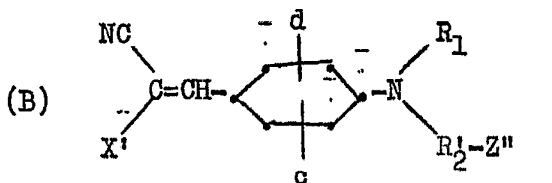
20. La copulación puede efectuarse igualmente de manera ya conocida: por ejemplo, en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias amortiguadoras o catalizadoras semejantes que influyan en la rapidez de copulación, como, por ejemplo, dimetilformamida, iridina o las sales de ésta.
- 25.

Por otra parte, la preparación de los colorantes puede efectuarse también haciendo reaccionar entre sí dos moléculas de colorante (A) y (B) de las fórmulas

382409



5.



donde

D, B, R₁, R₂, d y c tienen el mismo significado que antes;

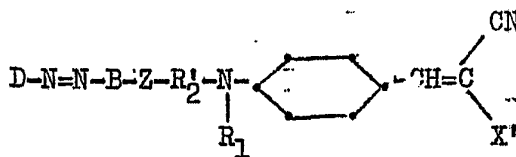
10. X' = -CN, -SO₂-arilo, -CONH₂ o -CO-O-alkilo;
 Z' = -OH, -NH₂, -SH o -NH-alkilo;

y

15. Z'' = un átomo de halógeno reactivo -O-CO-Cl, -O-CO-alkileno-O-COCl o -O-CO-alkileno-CO-Cl.

Se obtienen así colorantes de la fórmula

20.



en la que

Z es un radical orgánico bivalente, un átomo de oxígeno o un grupo imínico (de preferencia, un radical de las fórmulas -O-CO-alkileno-CO-O o -O-CO-O-).

25.

Aquellos de los componentes diazoicos heterocíclicos citados antes que presentan un átomo de hidrógeno cuaternizable pueden también copularse oxidativamente (en forma N-alkilada, como hidrazonas o como azosulfonas (véa-

382409



se Angewandte, Chemie, volumen 70, 215 -1958-; volumen, 74, 818 -1962-; y volumen 80, 343 -1968-).

5. Aquellos de los nuevos colorantes que contienen un grupo amínico cuaternizado pueden obtenerse también cuaternizando, por tratamiento con agentes alquilantes, los colorantes respectivos que contengan un grupo amínico cuaternizado.

En calidad de tales agentes alquilantes o cuaternizantes pueden emplearse, por ejemplo:

10. - ésteres de ácidos minerales fuertes o de ácidos sulfónicos orgánicos; por ejemplo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo;
- haluros de alquilo; por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro de metilo;
15. - haluros de aralquilo; por ejemplo, cloruro de bencilo;
- ésteres de ácidos alcansulfónicos de peso molecular bajo; como, por ejemplo, éster metílico de ácido metan-, etan- o butan-sulfónico; y
20. - ésteres de ácidos bencensulfónicos, que pueden presentar substituyentes adicionales, por ejemplo, éster metílico, etílico, propílico, o butílico de ácido bencensulfónico, de ácido 2- o 4-metilbencensulfónico, de ácido 4-clorobencensulfónico o de ácido 3- o
25. 4-nitrobencensulfónico.

La alquilación se efectúa de conveniencia por calentamiento en un disolvente orgánico indiferente; por ejemplo, en hidrocarburos, como el benceno, el tolueno o el xileno; en hidrocarburos halogenados, como el tetracloruro

382409



- de carbono, el tetracloroetano, el clorobenceno o el o-diclorobenceno; o en hidrocarburos nitrados, como el nitrometano, el nitrobenzeno o la nitronaftalina. También pueden hallar empleo como disolventes en la alquilación los anhídridos de ácido, las amidas de ácido o los nitrilos, como el anhídrido acético, la dimetilformamida o el acetonitrilo y también el sulfóxido de dimetilo. En lugar de un disolvente puede emplearse también un gran exceso de agente de alquilación. En este caso, sin embargo, hay que procurar
5. que la mezcla no se caliente con exageración, pues la reacción es fuertemente exotérmica. No obstante, en la mayoría de los casos, sobre todo en presencia de disolventes orgánicos, es necesario calentar desde fuera la mezcla reaccional para poner en marcha la reacción. En casos especiales,
10. la alquilación puede efectuarse también en medio acuoso o con empleo de un alcohol, eventualmente en presencia de pequeñas cantidades de yoduro de potasio.

En caso de que se necesite la purificación de las sales de colorante, ésta se efectúa convenientemente por

20. disolución en agua, y en tal caso puede filtrarse para separar en forma de residuo insoluble el colorante de partida que no haya reaccionado. De la solución acuosa puede volverse a precipitar el colorante por adición de sales solubles en agua (por ejemplo, cloruro sódico).

25. Los colorantes no cuaternizados son por lo general solubles en agua.

Los nuevos colorantes, sus mezclas entre sí y sus mezclas con otros colorantes azoicos sirven de manera excelente para teñir y estampar cuero, lana, seda y, sobre todo,



- fibras sintéticas, como 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, acrílamidas, vinilpiridina, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, polímeros mixtos a base
5. de dicianoetileno y acetato de vinilo y asimismo de polímeros mixtos en bloque de acrílonitrilo, fibras de poliuretanos, poliolefinas, como polipropileno modificado básicamente, modificado con níquel o sin modificar, triacetato y 2 1/2-
10. acetato de celulosa y, 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 o isoftálico y etilenglicol.
15. 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. Por lo general resulta conveniente
20. 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 diluir con agua el preparado tintóreo, se origine una dispersión fina. Estos preparados tintóreo pueden obtenerse de manera conocida; por ejemplo, mediante molturación
25. del colorante, en forma seca o húmeda y con adición o sin adición de dispersantes durante la molienda.

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°). En calidad de agente

5. 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.

10. Para la termofijación del colorante, el 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).

15. 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.

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

25.

Por otra parte, se puede teñir, por ejemplo, en baños de disolvente orgánico, como una mezcla de percloroetileno y dimetilformamida.

Por el procedimiento de este invento se obtienen

382409

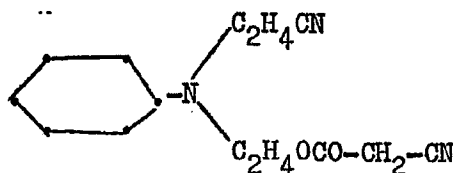


tinturas y estampados vigorosos, de buenas propiedades de solidez.

- 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 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 de manera conocida por colada, prensado o extrusión formando fibras, hilos, monofilamentos, películas, etcétera.
5. 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.
- 10.
- 15.

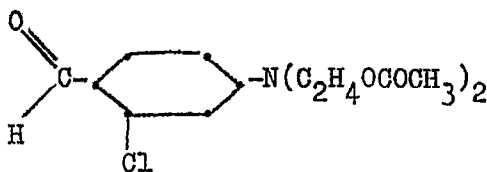
Ejemplo 1

20. En un equipo separador de agua se calienta en reflujo 47,5 partes de N-beta-cianoetil-N-beta-oxietilanolina y 42,6 partes de ácido cianoacético con 100 partes de benceno, durante 16 horas, con lo que se desdoblán 4,3 partes de agua, correspondientes a un rendimiento del 95%. Se diluye el residuo con benceno y se lava con agua el ácido cianoacético sobrante en el embudo separador. Se seca la fase bencénica y se la concentra. Quedan 58 g (90% de la teoría) del éster cianoacético, en forma de aceite espeso de color amarillento, que corresponde a la fórmula
- 25.

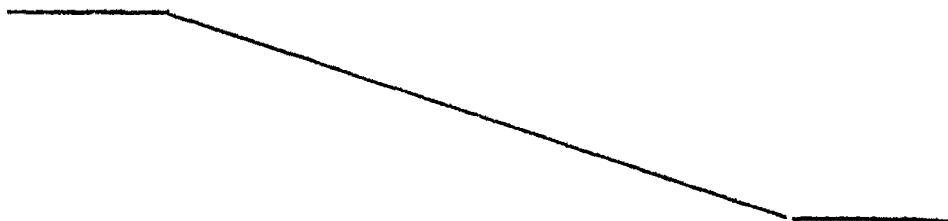


5. Se depositan en 31 volúmenes de dimetilformamida 30 partes de 3-cloro-N,N-bis-beta-acetoxietilanilina y a temperatura de 15 a 20° se instilan 10,6 volúmenes de POCl₃. Se agita por 30 minutos a temperatura de 15 a 20° y luego por 1 1/2 horas a 90°, se vierte en caliente en una solución de 48 volúmenes de NaOH concentrado en 500 partes de agua y se ajusta a neutralidad. Se separa por succión el producto amarillento precipitado y se le lava con agua. Después de secar, quedan 31 partes (94 % de la teoría) del aldehído de la fórmula
- 10.

15.

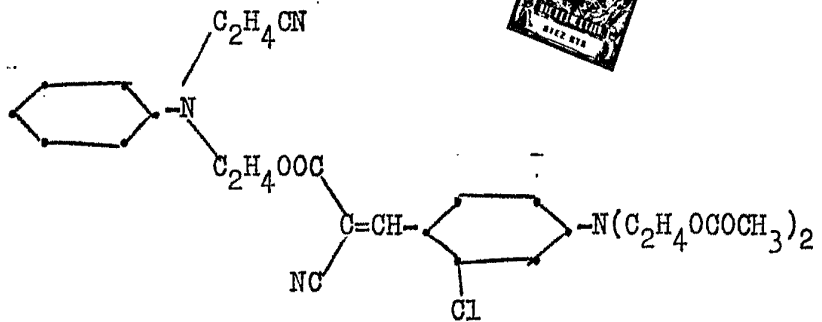


20. 6,6 partes de este aldehído se condensan en 30 volúmenes de dioxano con 5,2 partes de la amina de la fórmula anterior, añadiendo piperidina en cantidades catalíticas. Al cabo de 4 horas de agitación en reflujo y de destilación consecutiva del dioxano, se obtiene el componente de copulación en forma de aceite rojoanaranjado, que corresponde a la fórmula
- 25.





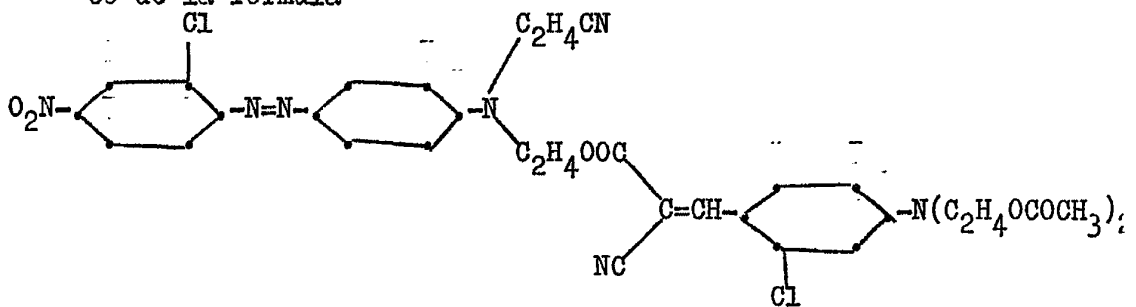
5.



10.

Se diazoan de la manera ordinaria 1,8 partes de 2-
 cloro-4-nitroanilina con ácido nitrosil-sulfúrico 1-n y,
 a temperatura de 0 a 10°, se vierten en 140 volúmenes de
 una mezcla de ácido acético/ácido propiónico en la rela-
 ción de 6:1. En esta solución diazoica se instala, a tem-
 peratura de 0 a 10°, una solución de 5,7 partes del compo-
 nente de copulación de la fórmula anterior en 70 volúme-
 nes de la mezcla de ácidos mencionada antes, se prosigue
 la agitación por una hora a temperatura de 0 a 10°, se ins-
 tilan despacio a esta temperatura 100 partes de agua, se
 deja en agitación por una noche a temperatura de 0 a 10°,
 se separa bien por succión el precipitado resultante y se
 le lava con agua hasta neutralidad. Después de secar, que-
 dan 5 partes (67 % de la teoría) del colorante estiril-azoi-
 co de la fórmula

20.



25.

Este colorante tiñe las fibras de poliéster con
 tonos anaranjados de excelentes solidez a la luz óptima so-
 lidez a la sublimación.

382409



La tabla 1 que sigue contiene una serie de otros colorantes estiril-azoicos que se obtienen si se condensa el éster cianoacético indicado antes, de la manera que se ha expuesto, con los aldehidos reseñados en la columna I y a continuación se le copula con los compuestos de diazonio de los componentes diazoicos reseñados en la columna II. En la columna III se expone el matiz de la tintura sobre poliéster que da el colorante estiril-azoico obtenido.

Tabla 1

	I	II	III
10.			
1			anaranjado
15.	2	"	"
	3	"	"
20.	4	"	"
	5	"	"
25.	6		rojo amarillento



	I	II	III
5. 7			rojo amari- lento
8		"	"
10. 9		"	"
10 10		"	"
15. 11		"	"
12		"	"
20. 13			rojo amari- lento
25. 14			amari- llo pardus co
15 15			amari- llo anaran- jado

III	II	I
amari- llo amaro judo	<chem>Nc1ccc(C#N)cc1</chem>	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)OCC2=CC=CC=C2</chem>
rojo amaro judo	<chem>Nc1ccc2c(c1)nc(s2)C(=O)OCC3=CC=CC=C3</chem>	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)OCC2=CC=CC=C2C(=O)OCC3=CC=CC=C3</chem>
rojo	<chem>Nc1ccc2c(c1)nc(s2)C(=O)N</chem>	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)OCC2=CC=CC=C2C(=O)OCC3=CC=CC=C3C(=O)OCC4=CC=CC=C4</chem>
"	<chem>Nc1ccc2c(c1)nc(s2)C(=O)N</chem>	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)OCC2=CC=CC=C2C(=O)OCC3=CC=CC=C3</chem>
amaro judo	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)OCC</chem>	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)OCC2=CC=CC=C2C(=O)OCC3=CC=CC=C3C(=O)OCC4=CC=CC=C4</chem>
"	"	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)OCC2=CC=CC=C2C(=O)OCC3=CC=CC=C3</chem>
"	"	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)OCC2=CC=CC=C2C(=O)OCC3=CC=CC=C3C(=O)OCC4=CC=CC=C4</chem>
rojo amaro- lento	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)OCCS(=O)(=O)C</chem>	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)OCC2=CC=CC=C2C(=O)OCC3=CC=CC=C3C(=O)OCC4=CC=CC=C4</chem>
"	"	<chem>Nc1ccc(cc1)C(=O)OCC2=CC=CC=C2C(=O)OCC3=CC=CC=C3C(=O)OCC4=CC=CC=C4</chem>

24
25.
23
22
20.
21
20
15.
19
10.
18
17
16



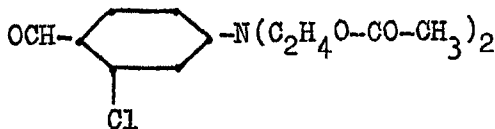
382409



	I	II	III
25			rojo amari- lento
5.	26		rojo
10.	27		"
	28		rojo amari- lento
15.	29		pardo amari- lento
	30		rojo
20.	31		amari- llo ana ranjado
	32		"
25.	33		verdi- azul



La tabla 2 que sigue contiene una serie de otros colorantes que se obtienen si se condensa el aldehído de la fórmula.



5.

con los compuestos indicados en la columna I y a continuación se le copula con los componentes diazoicos indicados en la columna II. En la columna III se expone el matiz de la tinte sobre poliéster.

10.

Tabla 2

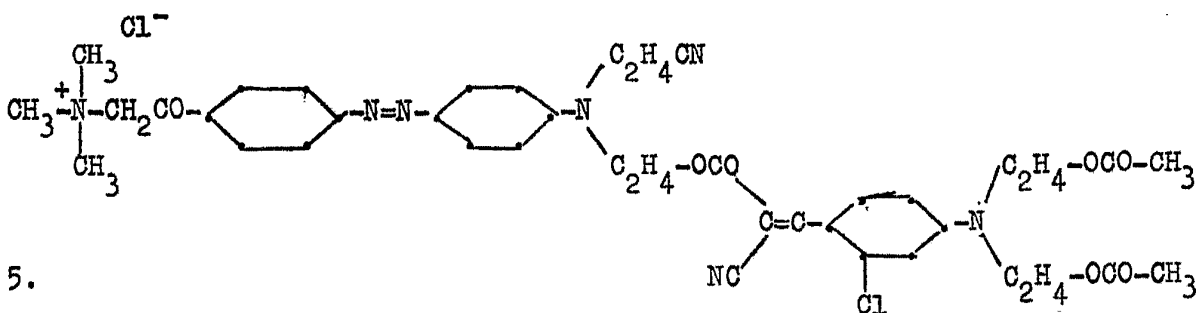
	I	II	III
1	<chem>CC1=CC=C(C=C1)N(C2H9)C2H4OCO-CH2-CN</chem>	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(N)cc1C#N</chem>	rojo
15.	<chem>CC1=CC=C(C=C1)N(C2H4OCOCH3)2</chem> <chem>NHCO-CH2-CN</chem>	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(N)cc1</chem>	anaranjado
20.	<chem>CC1=CC=C(C=C1)N(C2H4CN)2</chem> <chem>NHCO-CH2-CN</chem>	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(N)cc1Cl</chem>	"
25.	<chem>CC1=CC=C(C=C1)N(C2H4CN)C2H4OCO-CH2-CN</chem>	<chem>C6H5-C(=N)-N=C(N)-S</chem>	"
	<chem>CC1=CC=C(C=C1)N(C2H4CN)C2H4OCO-CH2-CN</chem>	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(N)cc1C#N</chem>	rojo amarillento



	I	II	III
6			amarillo rojizo
5. 7		"	"
8 10.			anaranja- dc
9 15.			"

Ejemplo 2

Se disuelven en 50 partes de ácido clorhídrico 1-n 2,3 partes de p-amino-omega-(N-clorotrimetilamino)-acetofenona, se enfría la solución hasta 0° y se la diazoa con solución 4-n de nitrito sódico. Luego se instila la solución diazoica en una solución de 4,3 partes del componente de copulación mencionado en el Ejemplo 1, que está disuelto en 70 volúmenes de acetona. Se agita por algún tiempo, se precipita el colorante por adición de solución de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca en vacío. Se obtiene un producto de la fórmula

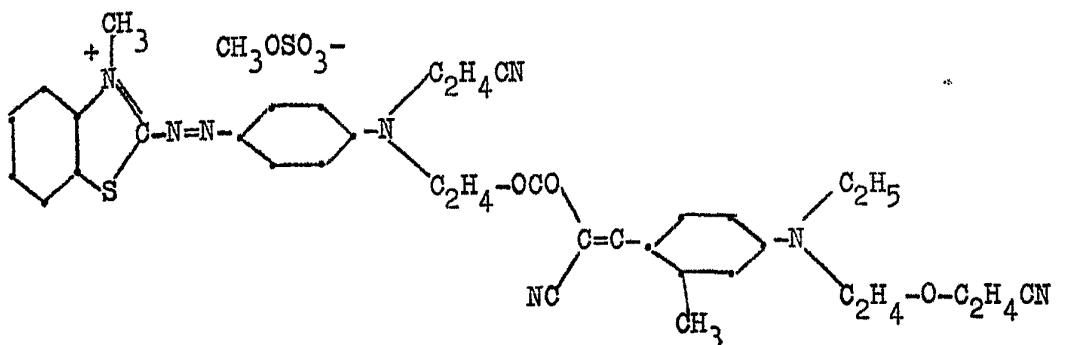


que tñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos.

Ejemplo 3

10. Se calientan a unos 80º en 70 partes de dimetilformamida 7 partes del colorante mencionado en el Ejemplo 17 de la tabla 1 y se tratan con 2 partes de sulfato de dimetilo. Se agita a la misma temperatura hasta que el colorante esta cuaternizado por completo y a continuación se precipita por adición de acetato de etilo el producto resultante, se le separa y se le seca en vacío. Se obtiene

15. un colorante de la fórmula

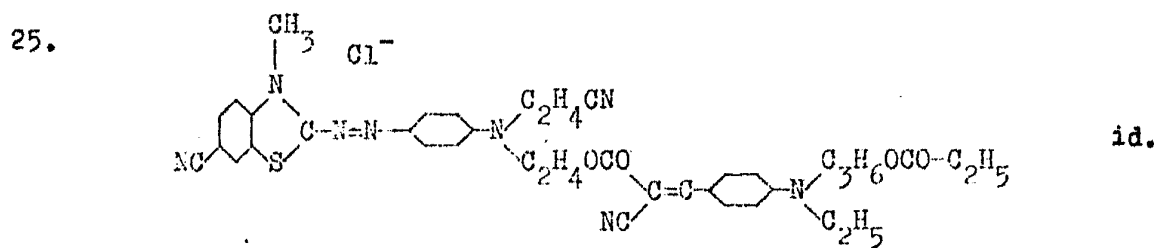
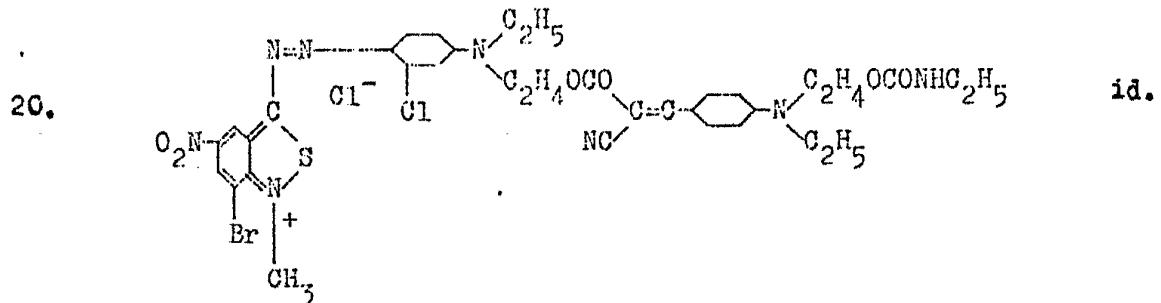
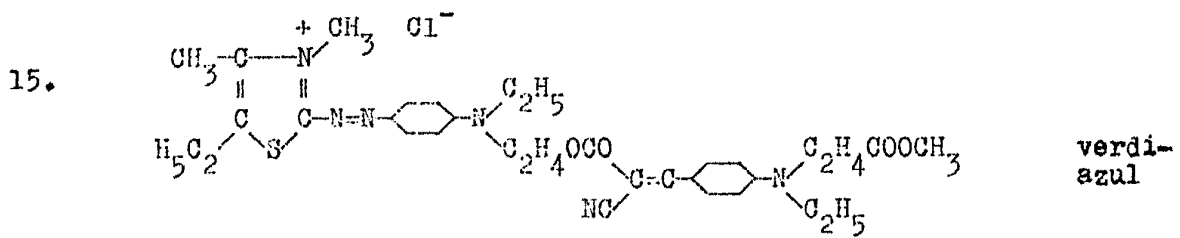
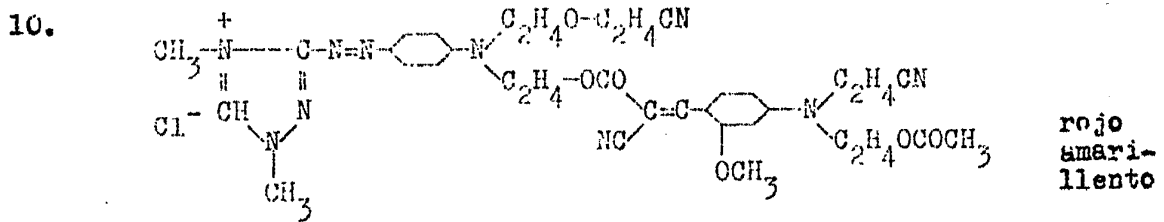
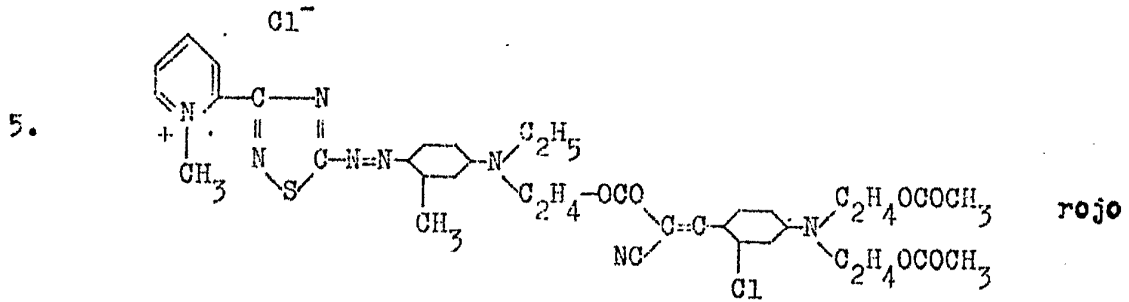


25. que tñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices verdi azules.

De manera análoga se obtienen también los colorantes que siguen, los cuales tñen las fibras de poliacriloni-



trilo con los matices que aquí se indican:



382400



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 11883/69 del 5.8.69 y 8893/70 del 12.6.70.

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes azocios que contienen a lo menos un radical de un colorante estirílico, caracterizado por procederse, en el orden de sucesión que se quiera, a:
- a) condensarse un componente de copulación que contiene un radical de la fórmula $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CN}$ con un aldehído p-aminobenzoico, eventualmente N,N-dialquilado,
 - b) copularsele con el compuesto de diazonio de un compuesto diazoico, y
 - c) los colorantes, obtenidos si contienen átomos de nitrógeno cuaternizables, se tratan eventualmente con agentes alquilantes.
- 10.
- 15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de un componente de copulación de la fórmula



en la que

B es el radical de un componente de copulación

y

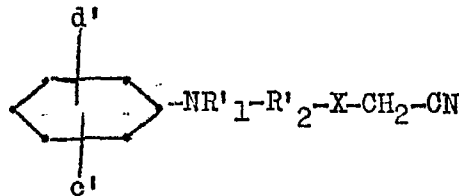
X es un radical de sulfona, éster carboxílico o amida carboxílica.

882409



3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por partirse de un componente de copulación de la fórmula

5.



en la que

10. d' es un átomo de hidrógeno o de cloro, un grupo de alquilo o alcoxilo inferior o un grupo de fenilo, fenoxilo o feniltio;

c' en lo mismo que d' o aún un átomo de bromo, un grupo de trifluorometilo o un grupo de acilamino;

15.

el radical

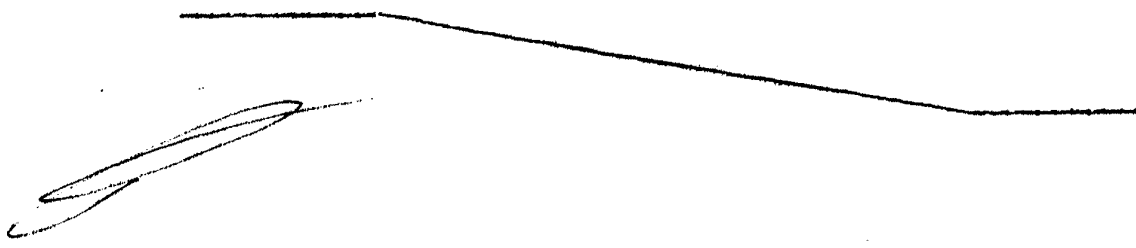
R'₁ es un radical alquílico (eventualmente, sustituido) que puede formar una cadena tetrametilénica unida en posición orto con el núcleo benzenico;

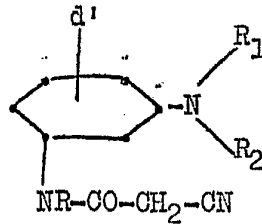
20.

R'₂ es una cadena alquilénica (eventualmente, sustituida)

X tiene el mismo significado que en la reivindicación 2.

25. 4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por partirse de un componente de copulación de la fórmula





5. en la que

d' tiene el mismo significado que en la reivindicación 3;

R_1 y R_2 son radicales alquílicos (eventualmente, substituidos);

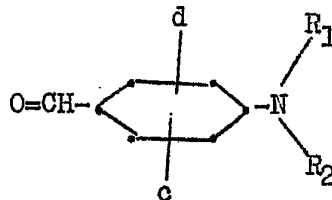
10.

y

R es un grupo alquílico inferior o un átomo de hidrógeno.

15.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse de un aldhido p-aminobenzóico de la fórmula



20.

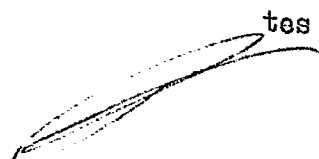
en la que los radicales

R_1 y R_2 son en cada caso radicales alquílicos (eventualmente, substituidos),

c y d son átomos de hidrógeno o de cloro, grupos de alquilo o alcaxilo inferior o grupos de fenilo, fenoxilo o feniltio.

25.

6. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos.



38 2409



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 4 de Agosto de 1970

JAIME ISERN

p.a.

p.p.

Firmado: JOSÉ F. NIETO