

P. 46.411

Hoe 69/F328

386307 10 DIC



386307

Memoria descriptiva

REGISTRACION
CLASE <u>C09</u>
SUBCLASE <u>B</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VORMALS
MEISTER LUCIUS & BRUNING

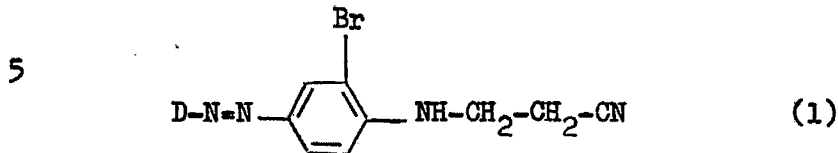
entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Frankfurt/Main, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES
AZOICOS INSOLUBLES EN AGUA"
(Clase Internacional C09b)



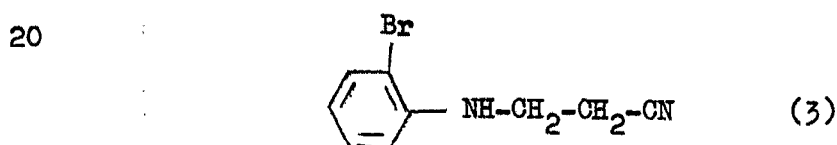
El presente invento concierne a nuevos colorantes azoicos insolubles en agua de la fórmula general (1)



en la cual D, como radical de un componente diazoico, significa el radical de un isociclo o heterociclo aromático, que en el núcleo aromático contiene al menos un sustituyente electrófilo, no acuosolubilizante, y a un procedimiento para su preparación, diazotando una amina aromática de la fórmula general (2)



en que D tiene el significado precedentemente citado, y combinando con un componente de copulación de la fórmula (3)



en medio acuoso u orgánico-acuoso a valores de pH entre aproximadamente 0 y aproximadamente 4,5.

25 Como componentes diazoicos D-NH₂ entran en consideración por ejemplo aminas primarias de la serie del benceno, naftaleno, aril-azofenilo, tiazol, benzotiazol o isotiazol, que en el núcleo aromático contienen al menos un sustituyente electrófilo, no acuosolubilizante, preferiblemente derivados de anilina.

30

386307



Como sustituyentes electrófilos no acuosolubilizantes, se pueden citar por ejemplo los siguientes: átomos de halógeno, tales como átomos de flúor, cloro, bromo o yodo, los grupos ciano, tiociano, nitro o trifluorometilo, además grupos acilo alifáticos y aromáticos, tales como los grupos formilo, acetilo o propionilo, así como el grupo benzilo, además grupos de ésteres alcohólicos de ácidos carboxílicos y grupos alcohilsulfonilo inferiores, además grupos de monoalcohilamida y de dialcohilamida de ácidos sulfónicos inferiores, y finalmente grupos arilazo, tales como el grupo fenilazo. Dichos grupos pueden contener por su parte sustituyentes no acuosolubilizantes.

Además del sustituyente electrófilo, el radical D puede contener adicionalmente también sustituyentes cedentes de electrones no acuosolubilizantes, tales como por ejemplo grupos hidrocarbonados alifáticos inferiores, que eventualmente están sustituidos por grupos no acuosolubilizantes, por ejemplo por un grupo hidroxilo, grupos alcoxi inferior eventualmente sustituidos por grupos no acuosolubilizantes, tales como grupos metoxi, etoxi o propoxi, grupos ariloxi eventualmente sustituidos por grupos no acuosolubilizantes, tales como el grupo fenoxi, además grupos acilamino, preferiblemente grupos carbacilamino y, entre estos, especialmente grupos alcancilamino inferiores, tales como el grupo acetilamino, o grupos benzoilamino sustituidos por átomos de halógeno o grupos alcoholo.

Cuando D representa un radical fenilo o naftilo, que está sustituido por un grupo fenilazo, éste se encuentra preferiblemente en posición para con relación al puente azoico. El grupo fenilazo está sustituido preferiblemente



te por el grupo nitro y/o por átomos de halógeno, tales como átomos de flúor, cloro o bromo, y eventualmente por grupos alcoholo y alcoxi inferiores. Si D es un radical fenil/azofenilo, en éste también el radical fenileno puede contener además otros sustituyentes no acuosolubilizantes, por ejemplo grupos alcoholo o alcoxi inferiores o átomos de halógeno, tales como átomos de flúor, cloro o bromo.

5
10
15
20

Si D significa el radical de un heterociclo aromático, entonces se trata sobre todo de heterociclos de 5 miembros, especialmente nitrogenados, eventualmente sustituidos, que pertenecen por ejemplo a la serie del tiazol. También pueden entrar en consideración heterociclos condensados de varios núcleos, que entonces tienen preferiblemente un anillo bencénico condensado, tal como por ejemplo el benzotiazol o el isobenzotiazol. También los anillos bencénicos condensados pueden tener sustituyentes usuales en colorantes azoicos, no acuosolubilizantes, del tipo enumerado, especialmente átomos de halógeno, grupos nitro, tiociano, alcoholisulfonilo inferior e hidroxialcoholisulfonilo inferior.

25
30

En colorantes especialmente valiosos de la fórmula (I) citada, D representa generalmente un radical fenilo, que en posición para con relación al grupo azo contiene un sustituyente electrófilo, no acuosolubilizante, o representa un radical tiazolilo-(2) o benzotiazolilo-(2) que contiene al menos un sustituyente electrófilo, no acuosolubilizante, o representa un radical 4-fenilazo-fenilo que contiene al menos un sustituyente electrófilo, no acuosolubilizante.

30 El componente de copulación que entra en utiliza-

386307

25 L. G.



5 ción de acuerdo con el procedimiento, de la fórmula general citada (3), puede obtenerse por reacción de orto-bromo anilina con acrilonitrilo en presencia de acetato de cobre a la temperatura de ebullición del acrilonitrilo, análogamente a la cianoetilación de orto-cloroanilina descrita en la bibliografía (Organic Syntheses, Coll. Vol. IV, 146). En lo que se refiere al rendimiento que se puede alcanzar, es ventajoso no obstante cianoetilar la 2-bromo-formanilida e hidrolizar en medio ácido el compuesto obtenido en este caso.

10

La preparación de los nuevos colorantes por diazotación de las aminas aromáticas de la fórmula (2) y por copulación de las sales de diazonio obtenidas con N-(beta-ciano-etil)-2-bromo-anilina tiene lugar de manera de por sí conocida. Se copula en medio acuoso u orgánico-acuoso desde en ácido mineral fuerte hasta débilmente ácido, correspondiendo a un valor de pH de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 4,5. Preferiblemente se procede iniciando la reacción de copulación en solución en ácido mineral y luego eventualmente neutralizando gradualmente el ácido por ejemplo con sales alcalinas de ácidos grasos inferiores. Los colorantes que se forman son insolubles en agua o difícilmente solubles en agua y se separan en forma cristalina. En los casos en los cuales el medio de copulación consiste predominantemente en un disolvente orgánico, por ejemplo ácido acético glacial y/o ácido propiónico, es apropiado después de la copulación total de la sal de diazonio, diluir con agua hasta el aislamiento total del colorante. El aislamiento del colorante puede tener lugar por filtración y lavado con agua, hasta que la torta de filtración esté

20

25

30

386307



libre de electrolito.

Los nuevos colorantes son apropiados para teñir y estampar materiales fibrosos sintéticos hidrófobos a partir de dispersión acuosa, por ejemplo materiales fibrosos de di- hasta tri-acetato de celulosa, pero especialmente materiales fibrosos a partir de ésteres de elevado peso molecular de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polifuncionales, por ejemplo a base de fibras de poli-(tereftalato de etilén-glicol). Los nuevos colorantes pueden ser utilizados no obstante también para teñir o estampar fibras de poliamida y fibras de poliuretano sintéticas.

La tinción de fibras de poliéster con los nuevos colorantes a partir de dispersión acuosa tiene lugar preferiblemente a temperaturas por encima de 100°C, bajo presión. No obstante, la tinción puede ser llevada a cabo también en el punto de ebullición del agua en presencia de vehículos, tales como por ejemplo fenilfenoles, compuestos policlorobencénicos o agentes auxiliares similares. Además se obtienen tinciones intensas si se impregnan tejidos de telar o tejidos de punto a base de fibras de poliéster con suspensiones de los nuevos colorantes y luego se les somete a una corta acción de calor, por ejemplo a temperaturas de 180-210°C. En diversos casos más se puede mejorar todavía más la capacidad de absorción de los colorantes por mezclado de dos o más de los colorantes azoicos que se pueden preparar de acuerdo con el invento. Según la composición de la mezcla de los colorantes se pueden producir, sobre fibras de poliéster, tinciones de color intenso, de color desde amarillo pasando por naranja vivo hasta rojo azulado, muy sólidos frente a la humedad,

386307

10 DIC. 1970



a la sublimación, a los gases de escape y a la luz, que tienen un límite muy bueno de saturación del colorante sobre la fibra. Al teñir tejidos de telar mixtos a base de fibras de poliéster y lana, los nuevos colorantes tienen sólo un poco la porción de lana junto con un buen rendimiento de color sobre la porción de poliéster. La tinción de la porción de lana puede ser eliminada de nuevo bien por un lavado con agentes emulgentes o por tratamiento con agentes reductores.

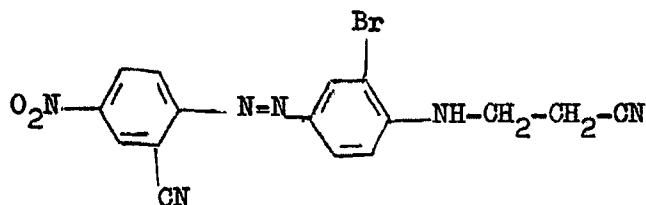
10 En los siguientes ejemplos, las partes en peso tienen una relación con las partes en volumen igual que el kilogramo con el litro.

Ejemplo 1. 163 partes en peso de 2-ciano-4-nitroanilina son incorporadas en una mezcla de 310 partes en peso de ácido sulfúrico al 95,5% en peso y 324 partes en peso de ácido nitrosilsulfúrico al 40% bajo agitación a una temperatura de 5°C, durante 1 hora. Para la diazotación a fondo lo más completa que sea posible, se agita a continuación durante 3 horas a 5 hasta 10°C, y luego se vierte la mezcla de reacción sobre aproximadamente 1500 partes en peso de hielo. La solución diazoica obtenida es filtrada. Luego, se añade al filtrado en el transcurso de aproximadamente 30 minutos, bajo agitación, una solución de 225 partes en peso de N-(beta-cianoetil)-2-bromo-anilina en 6000 partes en volumen de ácido clorhídrico 5 N. La mezcla de reacción es agitada hasta total copulación (después de aproximadamente 5 horas) a 0-5°C. A continuación se separa por filtración el colorante, se lava con agua hasta quedar libre de ácido y se seca. El nuevo colorante de la fórmula

30



10 DIC.



5 proporciona sobre fibras de poliéster no modificadas, de acuerdo con el procedimiento de tinción en dispersión, tinciones de color naranja rojizo intensas con buenas solididades frente al lavado, a la perspiración, a la fricción, a la sublimación y a la luz.

10 Ejemplo 2. A 32,4 partes en peso de ácido nitrosulfúrico al 40% en peso se añaden a 0°C, en primer lugar, 115 partes en volumen de una mezcla de ácido acético glacial/ácido propiónico (6:1). Luego se añade a esta solución gota a gota una solución de 11,5 partes en peso de

15 5-nitro-2-amino-tiazol en 115 partes en volumen de la mezcla citada a base de ácido acético y ácido propiónico. Para completar la diazotación se sigue agitando durante 1 hora a 5 hasta 10°C. Luego se añade la solución diazoica así preparada, gota a gota, a 5°C, a una solución de 22,5 partes

20 en peso de N-(beta-ciano-etil)-2-bromo-anilina en 50 partes en volumen de ácido acético glacial, enfriándose al mismo tiempo la solución de ácido acético glacial previamente preparada desde primero a aproximadamente 15°C hasta finalmente por debajo de 10°C. Después de la adición de la

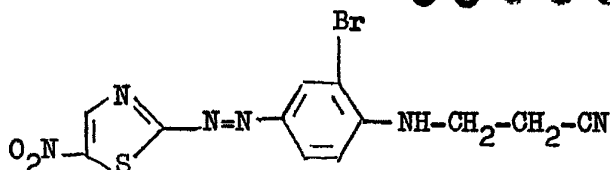
25 solución diazoica se sigue agitando todavía durante un corto tiempo antes de que se diluya la mezcla de reacción con agua. Después de esto se filtra el colorante separado, se lava y se seca. El colorante aislado de la fórmula

30

26.11.70

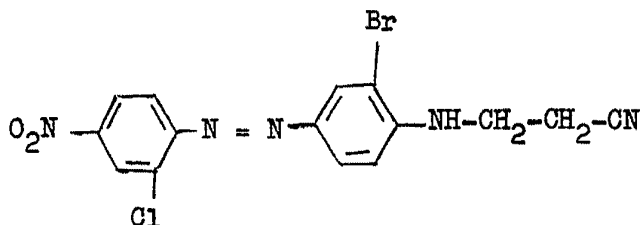
386307

10 DIC



proporciona sobre fibras de poli(tereftalato de etiléngli-
 5 col) a partir de dispersión acuosa, junto con un buen ren-
 dimiento de color, tinciones de color rojo azulado unifor-
 mes.

Ejemplo 3. 17,3 partes en peso de 2-cloro-4-ni-
 troanilina son disueltas en 50 partes en peso de ácido sul-
 10 fúrico al 95,5% y son diazotadas a 10-15°C con la cantidad
 de ácido nitrosilsulfúrico correspondiente a las 6,9 partes
 en peso de nitrito de sodio. La mezcla de reacción se aña-
 de a aproximadamente 300 partes en peso de hielo. La solu-
 ción diazoica obtenida es filtrada y es mezclada durante
 15 aproximadamente 30 minutos con una solución de 22,5 partes
 en peso de N-(beta-cianoetil)-2-bromo-anilina en 600 partes
 en volumen de ácido clorhídrico 5 N. A continuación se agi-
 ta la mezcla de copulación después de aproximadamente 2 ho-
 ras a 0-5°C, antes de que se lleve el valor de pH a 4 hasta
 20 5 por adición de acetato de sodio. El colorante naranja re-
 sultante de la fórmula



es separado por filtración, es lavado con agua hasta que-
 dar neutro y libre de electrolito y finalmente es secado.
 El nuevo colorante, al teñir fibras de poli(tereftalato de
 30 etilénglicol) a partir de dispersión acuosa, proporciona

386307 10012.18



tinciones de color naranja rojizo claro con buenas solididades frente al lavado, a la perspiración, a la fricción, a la sublimación y a la luz.

5 Colorantes con propiedades comparables se obtienen si se diazotan las aminas (componentes diazoicos) indicadas en la columna 2 de la siguiente tabla, bajo las condiciones descritas en los precedentes ejemplos, y se hacen reaccionar con N-(beta-ciano-etil)-2-bromo-anilina.

10	Nº	Componente diazoico	Tono de color sobre fibras de poliéster
	4	4-Nitro-anilina	Naranja brillante
	5	4-nitro-2-bromo-anilina	Naranja
	6	4-nitro-2,6-dicloro-anilina	Amarillo rojizo
	7	4-nitro-2,6-dibromo-anilina	Naranja
15	8	4-nitro-2-cloro-6-bromo-anilina	Naranja
	9	4-nitro-2,6-diiodo-anilina	Naranja
	10	4-nitro-2-ciano-6-cloro-anilina	Pardo rojizo
	11	4-nitro-2-ciano-6-bromo-anilina	Naranja
	12	2,4-dinitro-anilina	Naranja rojizo
20	13	4-nitro-2-metil-anilina	Naranja claro
	14	4-nitro-2-metoxi-anilina	Naranja claro
	15	4-nitro-2-cloro-6-metil-anilina	Naranja
	16	4-nitro-2-bromo-6-metil-anilina	Naranja
	17	Ester butílico de ácido 5-nitro-2-amino-benzoico	Naranja claro
25	18	4'-nitro-4-amino-azobenceno	Naranja
	19	3'-nitro-3-cloro-4-amino-azobenceno	Naranja claro
	20	4'-nitro-2-metil-4-amino-azobenceno	Amarillo rojizo
30	21	4'-nitro-2'-cloro-4-amino-azobenceno	Naranja

386307

10 DIC. 1970



Nº	Componente diazoico	Tono de color sobre fibras de poliéster
22	2-amino-6-nitro-benzotiazol	Rojo
23	2,4-dicloro-anilina	Amarillo
24	2,4,6-tricloro-anilina	Amarillo rojizo
5 25	2,4,5-tricloro-anilina	Amarillo
26	2,4,6-tribromo-anilina	Amarillo rojizo
27	Dietilamina de ácido 4-nitro-anilino-2-sulfónico	Naranja

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 16 de Diciembre de 1969, bajo el Nº P1963009.2 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

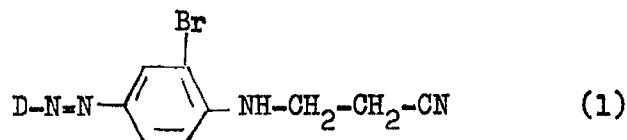
REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20

1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos insolubles en agua de la fórmula general (1)

25



30

en la cual D, como radical de un componente diazoico, significa el radical de un isociclo o heterociclo aromático, que en el núcleo aromático contiene al menos un sustituyente electrófilo, no acuosolubilizante, caracterizado porque

26.11.70

386307

21



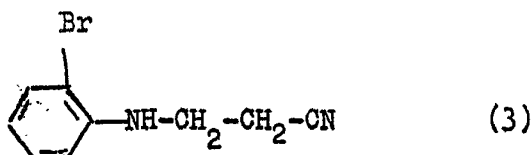
se diazota una amina aromática de la fórmula general

(2)



5 en la cual D tiene el significado precedentemente cita
do, y se combina con un componente de copulación de la
fórmula (3)

10



en medio acuoso u orgánico-acuoso o valores de pH entre
aproximadamente 0 y aproximadamente 4,5.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque D, en las fórmulas generales (1)
y (2) allí indicadas, significa el radical de un compo-
nente diazoico de la serie del benceno, naftaleno, aril-
azofenil, tiazol, benzotiazol o isotiazol, que en el nú-
20 cleo aromático contiene al menos un sustituyente elec-
trófilo, no acuosolubilizante.

3. Procedimiento para la preparación de colo-
rantes azoicos insolubles en agua.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
25 antecede y con los fines que se han especificado.

17.2.73

386307

21 FEB



Esta Memoria consta de trece hojas escritas
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 21 FEB. 1973

P.A.

Alberto de Eizaburu
Per Feder

17.2.73/RTA.-