

387358

P.- 46.833

File 6127



MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C09 806  
SUBCLASE B P

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CROMPTON & KNOWLES CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en Worcester, Massachusetts, Estados Uni-  
dos de América

por: "UN METODO DE FABRICAR UN COLORANTE ACIDO PARA FI-  
BRAS DE POLIAMIDA NATURALES Y SINTETICAS Y PARA  
FIBRAS DE ACETATO DE CELULOSA SECUNDARIAS"

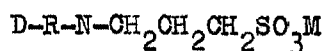
(Clase Internacional C09b, C07c)



Esta invención se refiere a un nuevo grupo  
 po de compuestos intermedio, y a derivados de los mis-  
 mos. Otros aspectos de la invención se refieren a mé-  
 todos para preparar los compuestos intermedio y deriva-  
 dos, así como a su utilización.

Los nuevos derivados son colorantes ácidos  
 solubles en agua para fibras de poliamidas naturales y  
 sintéticas y fibras secundarias de acetato de celulo-  
 sa.

Los nuevos compuestos intermedio tienen la  
 fórmula:



|

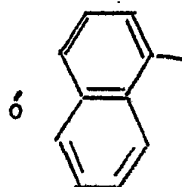
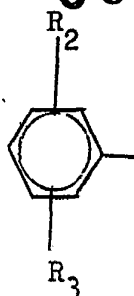
$R_1$

(Estructura I)

en la que R es un radical de arilo que tienen uno o dos  
 anillos aromáticos, D es un átomo de hidrógeno unido al  
 carbono del anillo de R que está situado en posición  
para con respecto al átomo de nitrógeno,  $R_1$  es un radi-  
 cal unido al átomo de nitrógeno a través de un átomo de  
 carbono alcohílico, y M es -H, -Na, -K ó -NH<sub>4</sub>.

Un grupo especial de estos nuevos compuestos  
 intermedios son aquellos en que D-R-es

387358



(Estructura Ia)

5

15

20

20

25

30

R es un radical alcoholo inferior que tiene de 1 a 8 --  
 átomos de carbono, bencilo, ciclohexilo,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , --  
 $-\text{CHCH}_2\text{O}$ ,  $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$  ó  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ;  $\text{R}_2$  es  $-\text{H}$ ,  $-\text{alco-}$   
 $\text{CH}_3$   $\text{OH}$

hilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, ha--  
 lógeno,  $-\text{O-}$  alcoholo inferior que tiene de 1 a 4 átomos  
 de carbono, ó  $-\text{NHCOR}_4$ ;

$\text{R}_3$  representa  $-\text{H}$ ,  $-\text{alcoholo}$  inferior que tiene de 1 a 4  
 átomos de carbono,  $-\text{O-}$  alcoholo inferior que tiene de --  
 1 a 4 átomos de carbono, ó  $-\text{NHCOR}_4$ ;

y  $\text{R}_4$ , tal como se usa en  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$ , representa un  $-\text{alcoholo}$   
 inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,  $-\text{to-}$   
 luilo, fenilo- ó  $-\text{halofenilo}$ . Los compuestos de estruc-  
 tura Ia pueden producirse económicamente a partir de --  
 compuestos químicos fácilmente obtenibles, y pueden usar  
 se como compuestos intermedios en la producción de colo-  
 rantes que tienen características de tinción altamente --  
 deseables. Los compuestos intermedios de estructura I --  
 se preparan por dos métodos generales. El primero con--  
 siste en hacer reaccionar propano sultona (es decir --  
 sultona de ácido 3-hidroxil-1-propano sulfónico) con --  
 una amina aromática-alifática secundaria adecuada que --

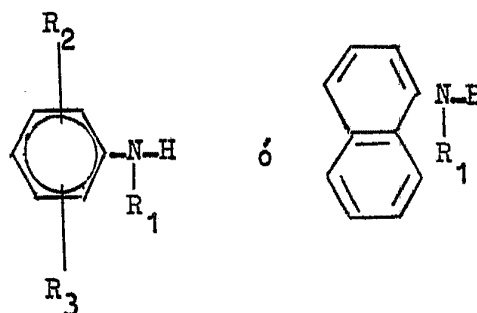
387358

214



tiene la fórmula

5



10

en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen los significados indicados anteriormente.

15

20

25

30

Las aminas secundarias alifático-aromáticas adecuadas incluyen, por ejemplo, la N-etilanilina, N-metilanilina, N-propilanilinas, N-butilanilinas, N-amil-anilinas, N-hexilanilinas, N-heptilanilinas, N-octilanilinas, N-metil-o-toluidina, N-etil-o-toluidina, N-propil-o-toluidinas, N-butil-o-toluidinas, N-amil-o-toluidinas, N-hexil-o-toluidinas, N-heptil-o-toluidinas, N-octil-o-toluidinas, N-metil-m-toluidina, N-etil-m-toluidinas, N-propil-m-toluidinas, N-butil-m-toluidinas, N-amil-m-toluidinas, N-hexil-m-toluidinas, N-heptil-m-toluidinas, N-octil-m-toluidinas, N-alcohol-o-anisidinas, N-alcohol-m-anisidinas, N-alcohol-o-fenetidinas, N-alcohol-m-fenetidinas, N-metil-m-clorcanilina, N-(2-cianoetil)-anilina, N-(2-cianoetil)-o-toluidina, N-(2-cianoetil)-m-toluidina, N-(2-hidroxi-etil)-anilina, N-(2-hidroxi-etil)-o-toluidina, N-(2-hidroxi-etil)-m-toluidina, N-(2-hidroxi-etil)-o-anisidina, N-(2-hidroxiisopropil)-anilina, N-(2,3-dihidroxi-n-propil)-anilina, N-metil-1-

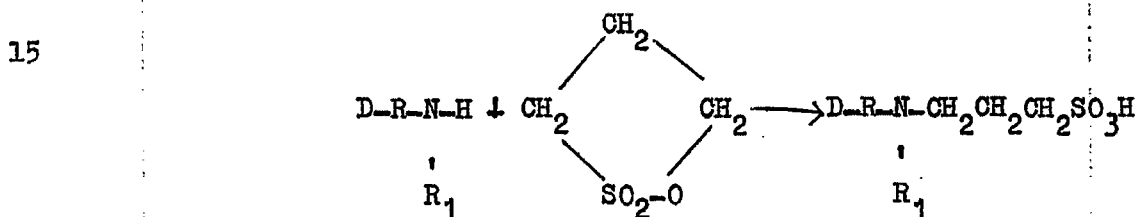
387358



naftilamina, N-etil-1-naftilamina, N-bencilanilina, N-bencil-o-toluidina, N-bencil-m-toluidina, N-ciclohexilaminilina, etc.

5 La reacción con propano sultona puede efectuarse en muchos disolventes diferentes, tales como - - agua, alcoholes, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, etc; no obstante, se prefieren los disolventes que no reaccionan con la propano sultona o con la amina.

10 La reacción sigue la siguiente ecuación general:



20 El ácido sulfónico libre generado en esta reacción usualmente cristaliza en el disolvente empleado (especialmente cuando se usa un hidrocarburo aromático - o hidrocarburo clorado) y puede separarse fácilmente del

25 disolvente. Puede convertirse en varias sales, tales como la sal de -Na, -K ó -NH<sub>4</sub>, por neutralización con un - hidróxido o carbonato adecuado, o con amoníaco.

30 Los reaccionantes se hacen reaccionar preferiblemente en cantidades equimolares, pero puede em-

plearse un exceso de cualquiera de los reaccionantes. --

Los ácidos alcohol-aril-3-aminopropano sulfónico forma--  
 dos son sustancias cristalinas blancas que son solubles  
 en agua en forma de ácidos libres o en forma de sus sa--  
 les de metal alcalino o de amonio.



5 El segundo método útil para la preparación  
 de los nuevos compuestos intermedios consiste en reaccio  
 nar propano sultona con una amina aromática primaria - -  
 adecuada, y alcoholizar después la amina secundaria así --  
 10 producida (ácido aril-3-aminopropano sulfónico), en di--  
 solución neutra o alcalina, con un agente de alcoholiza--  
 ción adecuado, para introducir el grupo R<sub>1</sub> deseado en --  
 el compuesto intermedio de Estructura I.

15 Las aminas aromáticas adecuadas para su --  
 empleo en el "segundo método" incluyen cualquier aminas  
 primaria no sustituida en la posición para- con respec--  
 to al grupo amino; pero pueden tener hasta dos sustituyentes en el anillo aromático; por ejemplo anilina, o-  
 toluidina, m-toluidina, o-anisidina, m-anisidina, 2,3-  
 20 xilidina, cresidina, 2,5-dimetoxianilina, 2,5-dietoxiani  
 lina, o-isopropilanilina, o-etilanilina, 2-metil-6-etil-  
 anilina, 2,6-dietilanilina, 2,6-diisopropilanilina, o-by  
 tilanilina, o-cloroanilina, m-cloroanilina, m-bromoani--  
 lina, m-amino-acetanilida, m-aminobenzanilida, 3'-amino-  
 25 benzanilida, 3'-amino-2,3 ó 4-clorobenzanilida, 3'-amino  
 -2,3 ó 4-metilbenzanilida, m-aminopropioanilida, m-ami--  
 nobutiranilida, 2-etoxi-5-acetaminoanilina, 2-metoxi-5-  
 acetaminoanilina, 1-naftilamina, etc.

30 Los agentes de alcoholización adecuados para  
 la reacción con los ácidos aril-3-aminopropano sulfóni--

387358

cos para producir los nuevos compuestos intermedios de esta invención, por ejemplo, el cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, yoduro de etilo, cloruros, bromuros y yoduros de propilo, butilo, amilo, hexilo, heptilo y octilo, cloruro de bencilo, glicerín monoclorhidrina, sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo.

También pueden usarse óxido de etileno, óxido de propileno y acrilonitrilo para preparar los correspondientes compuestos intermedios hidroxietilados, hidroxipropilados o cianoetilados.

La reacción de alcohilación se efectúa preferiblemente en disolución acuosa, pero puede realizarse también en alcoholes u otros disolventes polares, que disuelven a los ácidos aril-3-aminopropano sulfónicos o a sus sales de metales alcalinos. Naturalmente, no ha de haber presente amoníaco en esta reacción por su reactividad con el agente alcohilante.

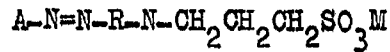
Se ha comprobado que los nuevos compuestos intermedios son particularmente útiles para la preparación de nuevos colorantes ácidos, que tiñen fibras de poliamida naturales y sintéticas, tales como lana, seda, nylon 6 y nylon 66, así como rayón de acetato de celulosa secundario, en amplia gama de tonos, incluyendo amarillo, anaranjado, rojo, violeta, azul, pardo y azul marino, algunos de los cuales tienen notables solidez a la luz y al lavado.

Además, los nuevos compuestos intermedios muestran propiedades tensioactivas, cuando están en disolución acuosa en forma de sus sales de metales alcali-



Los nuevos colorantes ácidos de esta in-

vención, preparados a partir de los nuevos compuestos --  
intermedios indicados anteriormente, tienen la fórmu- --  
la:



$$|$$

$$R_1$$

(Estructura II)

en la que A-N=N- representa el residuo posterior a la --  
copulación de una amina aromática diazotada, una amina --  
heterocíclica diazotada, o un compuesto intermedio ami--  
no-monoazoico diazotado, en la que R es un radical ari--  
lo que tiene uno o dos anillos aromáticos, estando uni--  
do a él el residuo A-N=N- posterior a la copulación a --  
través del carbono del anillo en posición para- con res-  
pecto al átomo de nitrógeno, y en la que R<sub>1</sub> es un radi--  
cal unido al átomo de nitrógeno a través de un carbono --  
de alcohol y M es -H, -Na, -K ó -NH<sub>4</sub>.

Estos colorantes son, en general, coloran-  
tes ácidos solubles en agua, que tienen una amplia gama  
de matices.

Aunque los colorantes de Estructura II pue-  
den contener otros grupos solubilizantes en agua, ade- --  
más del radical de ácido sulfónico del radical de ácido  
propano sulfónico, generalmente se prefiere limitar los  
grupos solubilizantes en agua al suministrado por el áci-  
do propano sulfónico, con el fin de dar las característi

387358

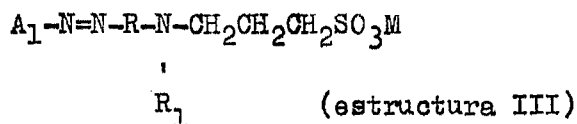


cas de solubilidad del colorante necesarias para conseguir un buen agotamiento de baños neutros a alcalinos sobre poliamidas o rayón secundario de acetato de celulosa.

5 Los colorantes de la Estructura II se preparan diazotando una amina aromática primaria, una amina heterocíclica primaria diazotable, o un compuesto monoazoico intermedio de amina primaria, y copulando la sal de diazonio con un compuesto de estructura I, y op  
10 cionalmente convirtiéndolo en una forma de sal deseada por acidificación y/o neutralización apropiada.

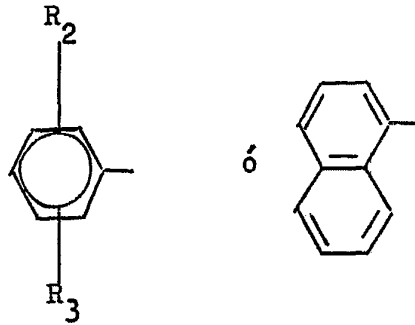
Un grupo especial de colorantes preparados a partir de los compuestos intermedios expuesto anteriormente tienen la fórmula:

15



20 en la que  $A_1-N=N-$  representa el residuo posterior a la copulación de una amina aromática diazotada, una amina heterocíclica diazotada, o un compuesto intermedio aminomonoazoico diazotado; R es

25



5

15

y  $R_1$  es un radical alcoholo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, bencilo, ciclohexilo,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , los símbolos  $R_2$  y  $R_3$  tienen -

los siguientes significados:

15

$R_2$  representa  $-\text{H}$ , alcoholo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno,  $-\text{O}$ -alcoholo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, ó  $-\text{NHCOR}_4$ ;

20

$R_3$  representa  $-\text{H}$ , alcoholo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,  $-\text{O}$ -alcoholo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, ó  $-\text{NHCOR}_4$ ; y

$R_4$ , tal como se usa en  $R_2$  y  $R_3$ , representa alcoholo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, toluilo, fenilo ó halofenilo.

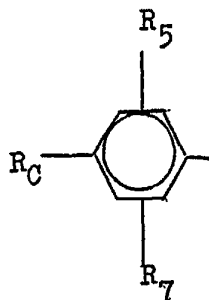
25

Este grupo especial de colorantes incluye colorantes ácidos tanto monoazoicos como disazoicos.

Ciertos colorantes particularmente valiosos para poliamidas y rayón de acetato de celulosa secundario están incluidos en un subgrupo monoazoico que tiene la Estructura III, en la que  $A_1$  es

30

387358



5

10

15

20

25

30

donde R<sub>5</sub> es -H, -NO<sub>2</sub>, halógeno, ciano, alcoholo inferior que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, alcoxi inferior, trifluorometilo, alcohol sulfonilo, acetilo, carboxamido, N-alcohol carboxamido, carbalcoxilo, sulfonamido, N-alcohol sulfonamido, ó N,N-dialcohol sulfonamido; R<sub>6</sub> es -H, NO<sub>2</sub>, halógeno, ciano, alcoholo inferior, o alcoxi inferior; y R<sub>7</sub> es -H, halógeno, alcoholo inferior o alcoxi inferior.

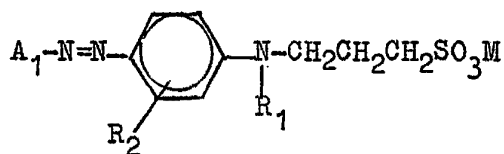
Los colorantes de este subgrupo pueden prepararse copulando aminas aromáticas diazotadas, tales como anilina, touluidinas, xilidinas, mesidina, dodecilanilina, anisidinas, fenetidinas, monocloroanilinas, dicloroanilinas, tricloroanilinas, mononitroanilinas, trifluorometilanilinas, clorotrifluorometilanilinas, cloronitroanilinas, 2,4-dinitroanilina, clorodinitroanilinas, 6-bromo-2,4-dinitroanilina, fluorodinitroanilinas, cianonitroanilinas, cianodinitroanilinas, cianoanilinas, clorocianoanilinas, cloro-dicianoanilinas, aminoacetofenonas, metil-sulfonil anilinas, 2,4-dinitro-6-metilsulfonilanilina, 2-bromo-6-cloro-4-nitroanilina, 2-alcohol-sulfonil-4-nitroanilina, ciclohexil-4-amino-ben



5 zoato, 6-bromo-4-nitro-2-cianosanilina, metilantranilato, aminoacetanilidas, aminobenzanilidas, aminohalobenzanilidas, aminobenceno sulfonamidas, N'-metil-aminobenceno sulfonamidas, N',N'-dimetilaminobencenosulfonamidas, 2-amino-4-nitroanisol, 2-amino-5-nitroanisol, nitrotoluidinas, nitroxilidinas, 1-metoxi-2-aminobenceno-4-sulfonamida, N',N'-dimetil-3-amino-4'-metilbenceno sulfonamida, p-aminobenzamida, m-aminobenzamida, o-aminobenzamida, N'-(2-hidroxietil)-2-aminobenzamida, N'-butil-4-amino-benzamida, etc. con los nuevos compuestos intermedios  
10 descritos anteriormente y que tienen la Estructura I.

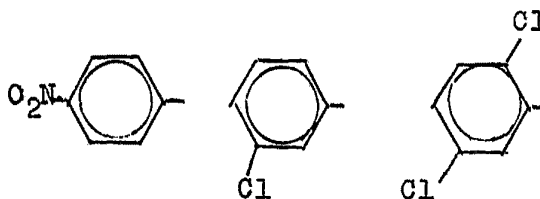
Los colorantes preferidos de este subgrupo tienen la estructura:

15



en la que A es

20



25

donde  $R_1$  es un radical alcoholo inferior que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , ciclohexilo o bencilo;  $R_2$  es H ó  $-\text{CH}_3$ ; y M es  $-\text{H}$ ,  $-\text{Na}$ ,  $-\text{K}$  ó  $-\text{NH}_4$

30

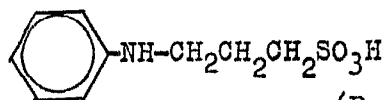
387358

2 MAR 1959



5 Este subgrupo preferido incluye colorante ácidos de amarillo a rojo, algunos de los cuales tienen una notable solidez a la luz, buena solidez al lavado, excelente solubilidad en agua, excelente sustentividad o efectividad para el rayón de acetato de celulosa y nylon, y puede producirse económicamente a partir de compuestos intermedios disponibles en el comercio.

10 Hasta ahora se ha informado (Chemical Abstracts, 52, 10918a (1958)), de que cuando un compuesto relacionado con los de la presente invención que tienen la estructura



(Estructura C)

20 y que tiene el punto de fusión de 225-7°C, era compilado con p-nitroanilina diazotada, se producía un colorante rojo que mostró propiedades colorantes favorables (excepto solidez al lavado) sobre rayón de acetato. En la presente invención no se ha podido reproducir estos resultados indicados, ya que en su síntesis del compuesto de Estructura C, el compuesto resultante tenía un punto de fusión de 261-262,5°C, y el colorante producido a partir de este compuesto por copulación con p-nitroanilina diazotada tenía un color anarnajado en lugar de rojo. Teñía bien rayón de acetato a partir de baños colorantes que contenía sal en tonos anaranjados que, como se muestra en el Ejemplo 30, tenía deficiente solidez a la luz

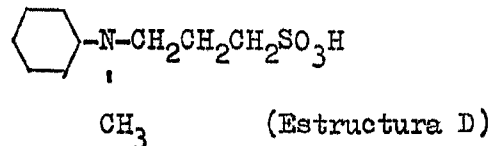
25

30



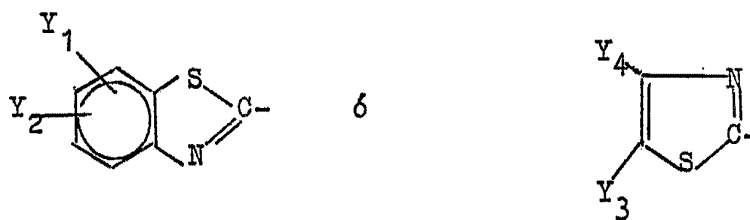
pero buena solidez al lavado.

Como se muestra también en el Ejemplo 30,  
el colorante producido copulando p-nitroanilina diazota-  
da con el nuevo compuesto intermedio de esta invención -  
que tiene la estructura D:



tiñe rayón de acetato y nylon en tonos escarlata que - -  
tienen muy buena solidez a la luz sobre el nylon y exce-  
lente solidez a la luz sobre rayón de acetato. Además,  
este colorante tiene también una notable solidez al lava-  
do sobre rayón de acetato, una deficiencia indicada del  
colorante homólogo producido a partir del compuesto in-  
termedio de Estructura C.

Otros colorantes ácidos monoazoicos parti-  
cularmente valiosos se incluyen en otro subgrupo que tie-  
ne la Estructura III, en la que A<sub>1</sub> es



donde Y<sub>1</sub> es -H, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, halógeno, -CH<sub>3</sub>, -O-alco-  
hilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

387358

2 MAR



$Y_2$  es -H,  $-NO_2$  o -halógeno;

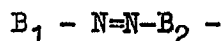
$Y_3$  es -H, -alcoholo inferior, -halógeno ó  $-NO_2$ ; y

$Y_4$  es -H o alcoholo inferior.

5 Los colorantes de este subgrupo tiñen nylon y rayón de acetato en una amplia gama de tonos brillantes y sólidos, que incluyen el rojo, violeta y azul.

10 Pueden prepararse copulando aminas heterocíclicas diazotadas, como por ejemplo 2-amino-6-metilbenzotiazol, 2-amino-6-metoxibenzotiazol, 2-amino-6-etoxibenzotiazol, 2-amino-6-clorobenzotiazol, 2-amino-6-bromo-benzotiazol, 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol, 2-amino-4-nitro-6-metilsulfonilbenzotiazol, 2-amino-5,6-  
15 diclorobenzotiazol, 2-amino-4,6-dinitrobenzotiazol, 2-amino-5-metil-6-metilsulfonilbenzotiazol, 2-amino-5-nitrotiazol, 2-amino-4 ó 5-alcoholtiazoles, 2-amino-4 ó 5-clorotiazoles, y 2-amino-4,5-dialcoholtiazoles.

20 También está incluido en el objeto de esta invención un grupo particularmente valioso de colorantes diazoicos que tienen la estructura II en la que A representa la estructura genérica:



25 y en la que

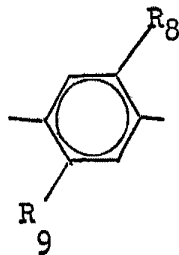
$B_1$  es un anillo de benceno o un anillo de benceno sustituido con sustituyentes que pueden seleccionarse de entre los grupos nitro, halógeno, ciano, alcoholo inferior, alcoxi inferior, trifluorometilo, alcohol sulfonilo, ace-

30



tilo, carboxamido, sulfonamido, N-alcohilsulfonamido, -  
N,N-dialcohilsulfonamido, N-alcohol carboxamido y carbo-  
xilo.;

$B_2$  es un grupo 1,4-naftileno o un grupo 1,4-fenileno que  
tiene la estructura:



en la que  $R_8$  es -H, -alcoholo inferior, -alcoxi infe- -  
rior, o  $-NHCOR_4$ ;

$R_9$  es -H, -alcoholo inferior, -alcoxi inferior,  
-halógeno,  $-NHCOR_4$  ó  $-NHSO_2R_4$ , y donde

$R_4$  representa alcoholo inferior que tiene de -  
1 a 4 átomos de carbono, fenilo, toluilo o  
halofenilo.

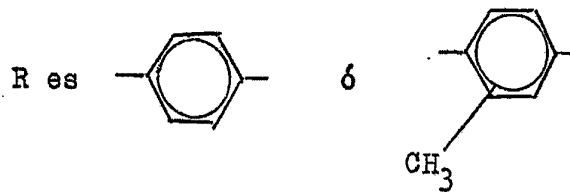
Los colorantes disazoicos que tienen la -  
anterior estructura genérica pueden prepararse copulan-  
do una cualquiera de varias anilinas, tales como anili-  
na, toluidinas, anisidinas, xilidinas, fenetidinas, 2-  
cloro-4-nitroanilina, nitroanilinas, cianoanilinas, clo-  
rocianoanilinas, nitrocianoanilinas, 2,6-dicloro-4-nitro  
anilina, 4-aminometilsulfona, 4-aminoacetofenona, 2-ami-  
no-5-nitro-tolueno, 2-amino-5-nitroanisol, 3-nitro-4-ami  
notolueno, 2,4-dicloroanilina, 2,5-dicloroanilina, 2-  
trifluorometilanilina, 2-trifluorometil-4-cloroanilina,

387358



2,4-dinitro-6-bromoanilina, 2-ciano-4,6-dinitroanilina, nitrocresidina, éster metílico de ácido 2-amino-5-nitrobenzoico, éster butílico de ácido 3-nitro-4-amino-benzoico, éster metílico de ácido 4-aminobenzoico, 4-aminoacetanilida, 3-aminobenzanilida, 4-aminobenceno sulfonamida, N',N'-dimetil-4-aminobenceno sulfonamida, etc, con 1-naftilamina, anilina o cualquiera de varios derivados de anilina que estén no sustituidos en posición para con respecto al grupo  $-NH_2$ , incluyendo la o-toluidina, m-toluidina, o-anisidina, m-anisidina, o-fenetidina, cresidina, 2,5-dimetoxianilina, 2,5-dietoxianilina, m-aminoacetanilida, 4-acetilamino-2-aminotolueno, monobenzoil-m-fenileno diamina, 2-amino-4-acetilaminoanisol, 2-amino-4-acetilaminofenetol, m-cloroanilina, m-bromoanilina o monometanosulfonil-m-fenileno diamina. Las aminas anteriores son todas compuestos conocidos. El compuesto intermedio 4-aminomonoazoico formado en la primera copulación es diazotado de nuevo y copulado con un nuevo compuesto intermedio de fórmula de Estructura I en disolución acuosa, preferiblemente a pH 2-7.

Un subgrupo preferido de colorantes disazoicos tiene la estructura II en la que

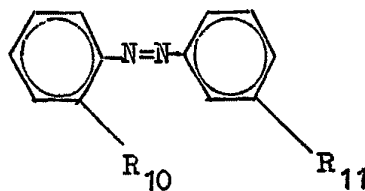


5

$R_1$  es un radical de alcoholo inferior que tie-  
ne de 1 a 8 átomos de carbono,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , ciclohexilo o bencilo;

A es

10



15

y en la que  $R_{10}$  es  $-\text{H}$  ó  $-\text{CH}_3$ , y  
 $R_{11}$  es  $-\text{H}$  ó  $-\text{CH}_3$ .

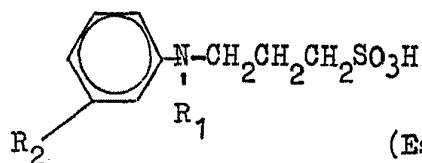
Los colorantes disazoicos de este subgru-  
po preferido pueden prepararse diazotando 4-aminoazoben-  
ceno, 4-aminoazotolueno o un 4-amino-metil-azo-benceno,  
y copulando después con un nuevo compuesto intermedio --  
que tiene la Estructura I en el que  $R_1$  es un radical de  
alcoholo inferior que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , ciclohexi, o bencilo.

25

Por consideraciones económicas, es decir -  
coste y disponibilidad, se prefiere usar la N-etil-m-to-  
luidina o N-metilnilina para la reacción con propano sul-  
tona para producir los nuevos compuestos intermedios que  
tienen la estructura

30

387358



(Estructura IV)

5

en la que  $R_1$  es  $-\text{CH}_3$  ó  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;

$R_2$  es  $-\text{H}$  ó  $-\text{CH}_3$ , y

M es  $-\text{H}$ ,  $-\text{Na}$ ,  $-\text{K}$  ó  $-\text{NH}_4$

10

Estos compuestos intermedios de estructura IV se prefieren para la preparación de colorantes -- comercialmente valiosos (especialmente los que se describen más adelante y en los ejemplos), que se preparan copulando 4-nitroanilina, 3-cloroanilina, 2,5-dicloroanilina ó 4-aminoazo-benceno diazotados al compuesto intermedio de Estructura IV; más adelante, este tipo particular de colorantes se denominará colorantes de Tipo IV -- de esta Invención.

15

20

Hasta ahora ha habido una necesidad concreta de colorantes ácidos que tengan buena solubilidad en agua, que pudiera aplicarse a fibras secundarias de acetato de celulosa para producir teñidos que tienen buena solidez a la luz y solidez en estado húmedo. Los colorantes dispersos convencionales insolubles en agua que se usan generalmente para teñir acetato de celulosa tienen una notable carencia de solidez al lavado y a otros tratamientos en húmedo. Muchos colorantes ácidos hasta ahora disponibles que tiñen acetato de celulosa a partir de baños de sales son deficientes en otros aspectos. Carecen de afinidad para la fibra, tienen poca solidez a la luz o son antieconómicos por el alto coste de

25

30

387358



fabricación o baja capacidad de tinción.

5 Sin embargo, los colorantes del tipo IV !-  
de la presente invención, particularmente los que tiñen  
en tonos amarillos, anaranjados o rojos, carecen de las  
deficiencias enumeradas anteriormente, ya que son de --  
fabricación económica, tiñen el rayón de acetato en to--  
nos intensos y claros brillantes, tienen muy buena solide-  
10 z a la luz, tienen propiedades entre buenas y excelen-  
tes de solidez en estado húmedo, y tienen una notable --  
solubilidad en agua.

Además, se ha comprobado que estos mismos  
colorantes del Tipo IV son útiles comercialmente para --  
teñir e imprimir materiales textiles de nylon para pro--  
ducir tonos amarillos, anaranjados y rojos uniformes y -  
15 sólidos a la luz. Su solubilidad en agua excepcional- -  
mente buena, combinada con buena solidez a la luz, y pro-  
piedades de afinidad neutra-alcalina y teñido constante  
y uniforme, les permiten satisfacer las necesidades de -  
la industria de teñido textil.

20 Esta desusada combinación de propiedades,  
en particular la alta solubilidad en agua más la buena -  
afinidad neutra-alcalina, y su "acumulación" hasta tonos  
intensos, que muestran muchos de estos colorantes de Ti-  
po IV, les permiten su uso en aplicaciones en las que --  
25 se requieren pequeñas proporciones colorante:líquido, ta-  
les como en teñido en plantilla a lo ancho (jigger) y en  
fulard y en operaciones de impresión.

Los ejemplos siguientes servirán para ilus-  
trar la preparación de compuestos intermedios y coloran-  
tes representativos de esta invención, la utilización --  
30

387358



de los colorantes en el teñido de fibras de poliamidas -  
y fibras secundarias de acetato de celulosa, y los nue--  
vos teñidos así producidos.

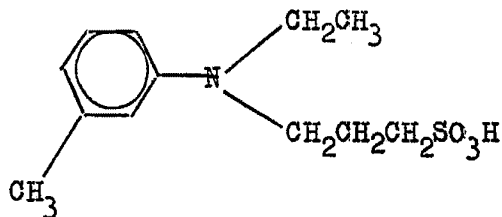
5 En estos ejemplos, las partes y tantos - -  
por ciento son en peso y la temperaturas son en grados -  
centígrados, si no se indica otra cosa.

EJEMPLO 1.

10 Preparación de ácido N-etil-N-(m-toluil)-3-amino-  
propanosulfónico, y sales.

15 SE mezcló propanosultona (sultona de ácido  
3-hidroxi-1-propanosulfónico) (61 g.) con 10 ml. de me--  
tilcloroformo, y se añadió gota a gota, durante 26 minu-  
tos y a 60-63° C, la N-etil-m-toluidina (67,5 g.) di- -  
suelta en 100 ml. de metilcloroformo. Los productos en  
20 reacción se agitaron y se calentaron a 70-74° C durante  
seis horas. Al cabo de las 5 horas, la mezcla se había  
transformado en una masa cristalina. Se añadió metilclo  
roformo (50 ml.) y la mezcla se calentó durante 18 ho- -  
ras. El material cristalino se filtró, se lavó bien con  
metil cloroformo y se secó. El producto (116,3 g.) era  
25 un sólido blanco que fundía a 188-189,5° C. Es un pro--  
ducto muy soluble en agua, metanol y etanol, y tiene la  
estructura.

30



10

EJEMPLO 1A

La adición de carbonato de potasio (0,3 g.) a una disolución de 1 g. del ácido libre producido en el Ejemplo 1 en 5 ml. de agua, dió un precipitado de la sal cristalina de K. La adición de amoníaco concentrado a una disolución del ácido libre dió la sal de amonio, altamente soluble en agua.

15

En el Ejemplo 1, procedimiento por lo demás como se ha descrito, se utilizaron las aminas indicadas en la Tabla I en lugar de la N-etil-m-toluidina, para producir los ácidos 3-amino-propanosulfónicos sustituidos correspondientes.

20

Tabla I

Ejemplo Nº	Amina hecha reaccionar	Punto de fusión del producto (ácido libre)
2	N-metil anilina	213-215º
3	N-(2-hidroxietil)-anilina	213-215º
4	N-sec-butilanilina	209-211º

30

387358

Tabla I (continuación)

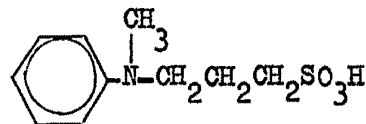
2 MAR



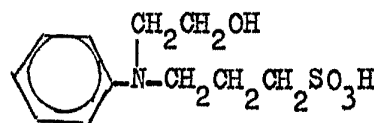
<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Amina hecha reaccionar</u>	<u>Punto de fusión del pro- ducto (ácido libre)</u>
5	N-metil-m-toluidina	232-233 <sup>º</sup>
6	N-(2-hidroxietil)-o-toluidina	112-115 <sup>º</sup>
7	N-etil-o-toluidina	241,5-243 <sup>º</sup>
8	N-ciclohexilaniлина	231-232,5 <sup>º</sup>
9	N-etil-1-naftilamina	188-191,5 <sup>º</sup>
10	N-bencilaniлина	201-203,5 <sup>º</sup>

Las estructuras de los productos enumerados -  
en la Tabla I son como siguen:

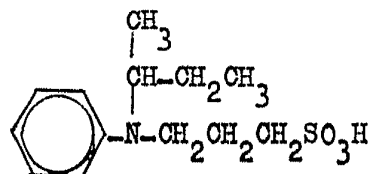
Ejemplo 2



Ejemplo 3



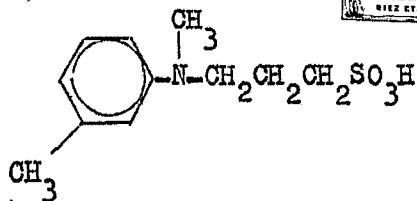
Ejemplo 4



387358

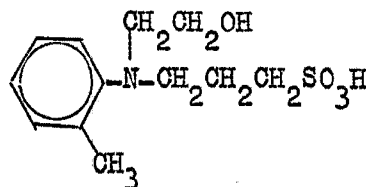


Ejemplo 5



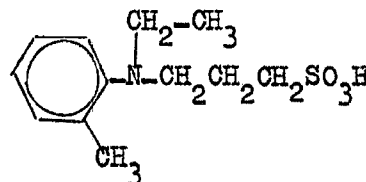
5

Ejemplo 6



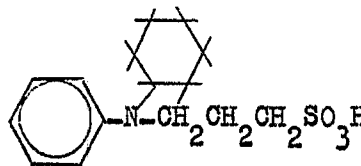
10

Ejemplo 7



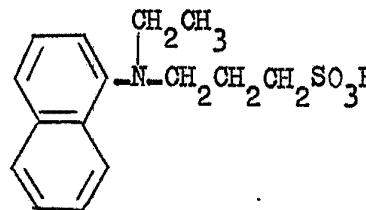
15

Ejemplo 8



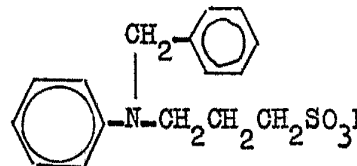
20

Ejemplo 9



25

Ejemplo 10



30

387358

2M



EJEMPLO 11

Preparación de ácido N-etil-N-(m-toluil)-3-amino-propanosulfónico (sal de sodio)

5

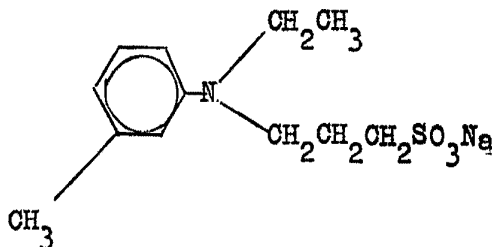
61 partes de propano sulfona disueltas en 50 partes de benceno se añadieron durante una hora, con buena agitación, a 67,5 partes de N-etil-m-toluidina disueltas en 50 partes de benceno, a 60° a 78° C. La disolución fué agitada después a reflujo durante cinco horas, durante las cuales el producto cristalizó en forma de un material sólido blanco. A la mezcla se añadieron 500 partes de agua templada, y después una disolución de 20 partes de hidróxido de sodio en 30 partes de agua. La capa acuosa, que contenía el producto, fué separada después en un embudo de separación, lavada una vez con 50 partes de benceno, clarificada, diluída a 880 partes con agua, y usada directamente para la preparación de colorantes. El producto tenía la estructura

10

15

20

25



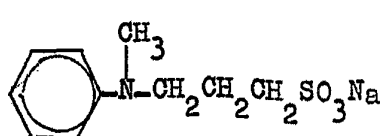
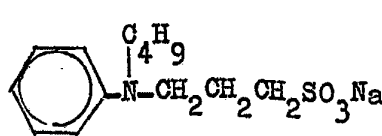
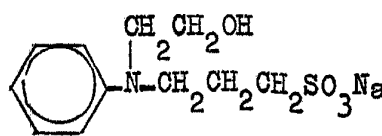
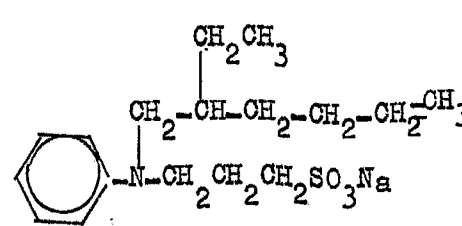
30

El uso de metil cloroformo en lugar de benceno dió resultados similares



En el Ejemplo 11, procediendo por lo demás como se ha descrito, se usaron las aminas indicadas en la Tabla II en lugar de la N-etil-,m-toluidina, para producir los compuestos que tienen las estructuras correspondientes también indicadas en la Tabla II

Tabla II

<u>Ejemplo numero</u>	<u>Amina hecha reaccionar</u>	<u>Estructura del producto en disolución</u>
12	N-metilanilina	
13	N-Butilanilina	
14	N-(2-hidroxi-etil)-anilina	
15	N-(2-etilhexil)-anilina	

387358



Tabla II (continuación)

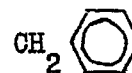
Ejemplo numero	Amina hecha reaccionar	Estructura del producto en disolución
16	N-(2-hidroxiethyl)-o-toluidina	
17	N-ciclohexil-anilina	
18	N-(cianoethyl)-m-toluidina	
19	N-etil-o-toluidina	
20	N-etil-1-naftilamina	



Tabla II (continuación)

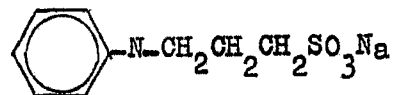
Ejemplo numero	Amina hecha reaccionar	Estructura del producto en disolución
-------------------	------------------------	--

5



21

N-bencil-anilina



10

EJEMPLO 22

15

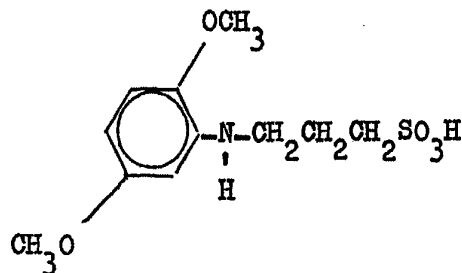
Se mezclaron 122 partes de propanosultona con 20 partes de metilcloroformo y se añadieron gradualmente, durante 30 minutos y a 65-75°, a una mezcla de 153 partes de 2,5-dimetoxianilina en 200 partes de metilcloroformo. La reacción fué rápida, dando una masa cristalina insoluble en el disolvente. La mezcla fué calentada a 75° durante 3 horas, y después se separó del producto el metilcloroformo. La masa cristalina fué molida y triturada con 200 partes de metilcloroformo para extraer cualquier material intermedio que no haya reaccionado. El producto tiene la estructura.

20

25

30

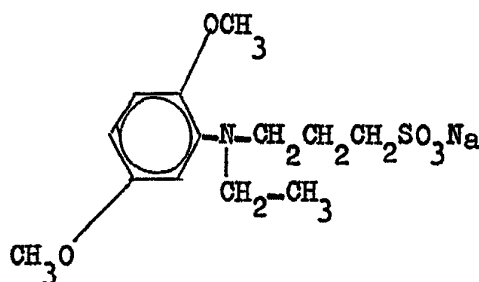
387358



5

Sesenta partes del producto seco se disolvieron en 200 - partes de agua, y, con agitación y calentamiento a 80-90 °, se trataron con 140 partes de sulfato de dietilo du-  
 10 rante 1 horas, manteniendo el pH de la reacción en 7 a 9 por adición de disolución de hidróxido de sodio a medida que se requería. A la disolución se añadió un 10% (en volumen) de cloruro de sodio. La disolución fué enfria-  
 15 da a 25° y precipitó un producto cristalino incoloro. Eg te fué filtrado y secado a 110° C dando un sólido incolo ro que tenía la estructura

20



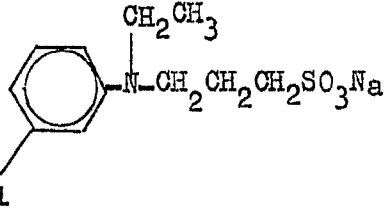
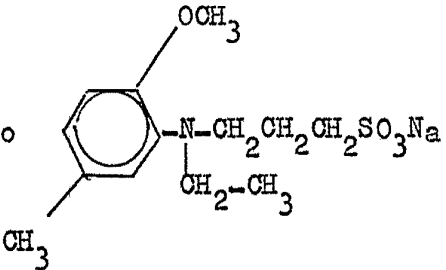
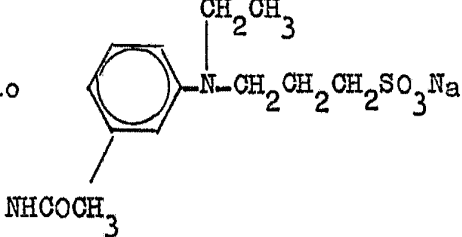
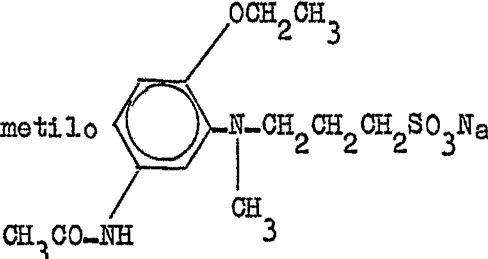
25

30

En la Tabla III se enumeran más ejemplos - de ácidos 3-amino-propanosulfónicos sustituidos (sales - de sodio) que se prepararon por procedimientos similares a los del Ejemplo 22, siendo sustituida la 2,5-dimetoxi-  
 anilina por la aminaindicada



Tabla III

Ejemplo numero	Amina hecha reaccionar	Agente alcoholante usado	Estructura del - producto final
23	m-cloroanilina	sulfato de dietilo	
24	Cresidina	sulfato de dietilo	
25	m-Aminoacetanilina	sulfato de dietilo	
26	5-acetamino-2-etoxianilina	sulfato de dimetilo	

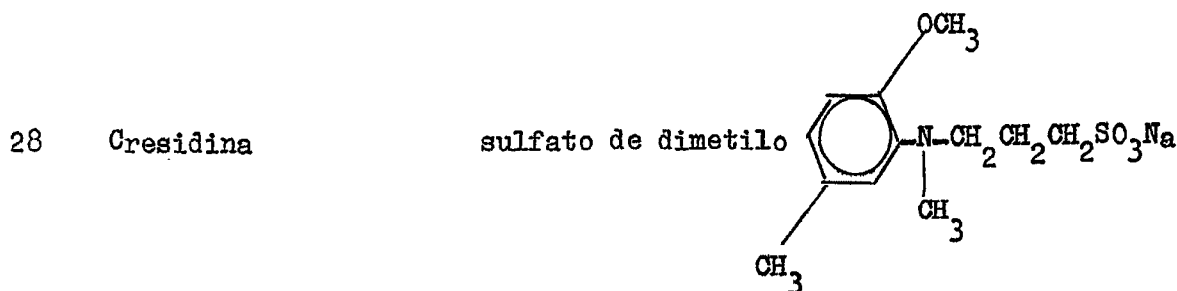
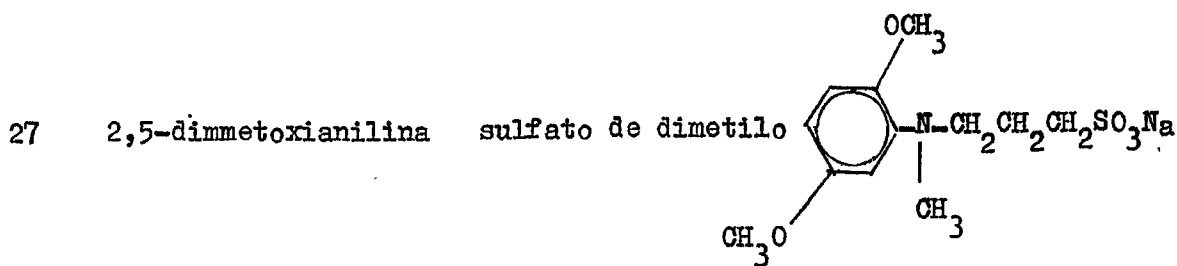
387358



2 MAR 1971

Tabla III (continuación)

Ejemplo número	Amina hecha reaccionar	Agente alcoholante usado	Estructura del producto final
----------------	------------------------	--------------------------	-------------------------------

EJEMPLO 29

Fué diazotada p-nitroanilina (13,8 partes) y la disolución transparente resultante se añadió a 0° a una disolución de 26 partes de ácido N-etil-N-(m-toluil)-3-aminopropanosulfónico (sal de sodio) disueltas en 150 partes de agua, juntamente con 25 partes de acetato de sodio, y se enfriaron con hielo hasta 5°C. La copulación fué rápida, y dió un precipitado rojo. El pH de la suspensión se aumentó de 5 a 9,4 pasada 1 hora añadiendo disolución de hidróxido de sodio, y el producto -

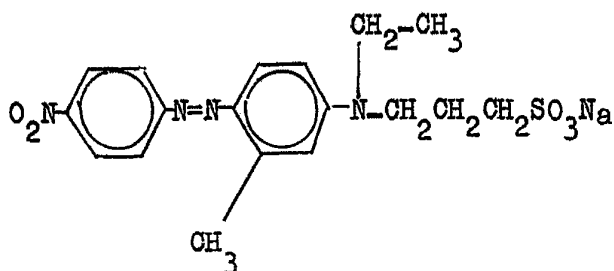
387358



2 MAR 1977

fue filtrado y secado dando 40 partes de un sólido rojo oscuro, que teñía nylon en tonos marrón a partir de baños de tinción ácidos, neutros o alcalinos, y acetato de celulosa en tonos rojos deseables a partir de baños que contienen cloruro de sodio. Las tinciones sobre acetato eran sólidas a la luz y al lavado.

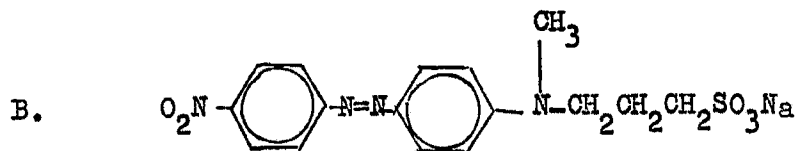
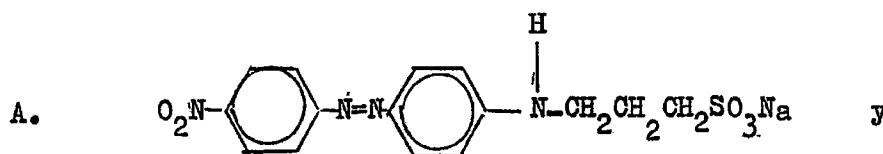
El producto tiene la estructura



15

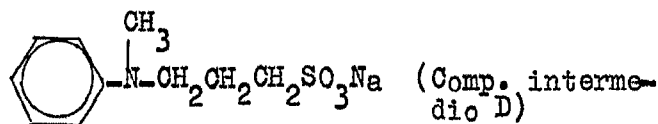
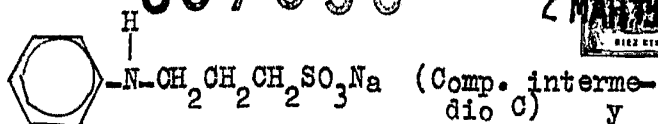
EJEMPLO 30

20 Con fines de comparación, los colorantes que tenían la estructuras:



30 se prepararon copulando copulando para-nitroanilina diazotada a los compuestos intermedios:

387358



5

10

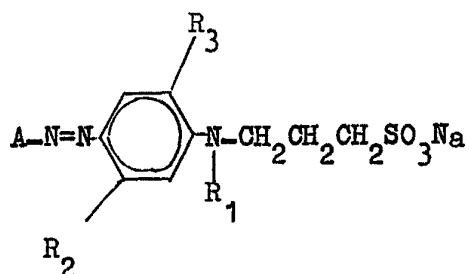
15

Los colorantes A y B se aplicaron sobre acetato de celulosa secundario a partir de baños de teñido acuoso que contenían 20%, con respecto al peso de la fibra, de cloruro de sodio. El colorante A tñió en tonos amarilla-naranja que se decoloró apreciablemente después de sólo 10 horas de exposición en el Fadeómetro. El colorante B teñía en tonos rojo escarlata que no se decoloraban después de 10 horas de exposición, y sólo se decoloraban ligeramente después de 40 horas de exposición. Ambos colorantes tenían propiedades satisfactorias de solidez al lavado cuando se aplicaban sobre acetato de celulosa.

20

Empleando los procedimientos generales del Ejemplo 29, se prepararon más ejemplos de colorantes ácidos monoazoicos que tenían la estructura genérica:

25



30

Estos ejemplos están tabulados en la Tabla IV.

387358



Tabla IV

2 MAR 1971

Ej. N <sup>o</sup>	Amina diazota da para produ cir A-N=N-	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Tono de la coloración sobre	
					Acetato	Nylon 66
31	anilina	metilo	H	H	amarillo	amarillo
32	anilina	sec-butilo	H	H	amarillo	amarillo
33	anilina	2-etilhexilo	H	H	amarillo	amarillo
34	anilina	ciclohexilo	H	H	amarillo	amarillo
35	anilina	bencilo	H	H	amarillo	amarillo
36	anilina	2-hidroxi <sub>1</sub> eti	H	H	amarillo	amarillo
37	anilina	etilo	H	CH <sub>3</sub>	amarillo	amarillo
38	anilina	2-hidroxi <sub>10</sub> eti	H	CH <sub>3</sub>	amarillo	amarillo
39	anilina	2-cianoetilo	CH <sub>3</sub>	H	amarillo	amarillo
40	anilina	etilo	CH <sub>3</sub>	H	amarillo	amarillo
41	p-toluidina	metilo	H	H	amarillo	amarillo
42	p-toluidina	sec-butilo	H	H	amarillo a	amarillo
43	p-toluidina	2-etilhexilo	H	H	amarillo	amarillo
44	p-toluidina	ciclohexilo	H	H	amarillo	amarillo
45	p-toluidina	bencilo	H	H	amarillo	amarillo
46	p-toluidina	2-hidroxi <sub>10</sub> eti	H	H	amarillo	amarillo
47	p-toluidina	etilo	H	CH <sub>3</sub>	amarillo	amarillo
48	p-toluidina	2-hidroxi <sub>10</sub> eti	H	CH <sub>3</sub>	amarillo	amarillo
49	p-toluidina	2-cianoetilo	CH <sub>3</sub>	H	amarillo	amarillo
50	p-toluidina	etilo	CH <sub>3</sub> H	H	amarillo	amarillo
51	o-anisidina	metilo	H	H	amarillo	amarillo
52	o-anisidina	ciclohexilo	H	H	amarillo	amarillo

387358



2 MAR 1977

Tabla IV (Continuación)

Ej.Nº	Amina diazota da para produ cir -A-N=N-	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Tono de la coloración sobre	
					Acetato	Nylon 66
53	o-anisidina	etilo	CH <sub>3</sub>	H	amarillo-na ranja	amarillo-na ranja
54	o-aminobenzotri fluoruro	etilo	CH <sub>3</sub>	H	anaranjado	anaranjado
55	m-cloroanilina	metilo	H	H	amarillo-na ranja	amarillo-na ranja
56	m-cloroanilina	sec-butilo	H	H	amarillo-na ranja	amarillo-na ranja
57	m-cloroanilina	ciclohexilo	H	H	amarillo-na ranja	amarillo-na ranja
58	m-cloroanilina	bencilo	H	H	amarillo	amarillo
59	m-cloroanilina	2-hidroxietilo	H	H	amarillo-na ranja	amarillo-na ranja
60	m-cloroanilina	2-cianoetilo	CH <sub>3</sub>	H	amarillo-na- ranja	amarillo-na ranja
61	m-cloroanilina	etilo	CH <sub>3</sub>	H	anaranjado	anaranjado
62	p-nitroanilina	metilo	H	H	rojo	rojo
63	p-nitroanilina	sec-butilo	H	H	rojo	rojo
64	p-nitroanilina	ciclohexilo	H	H	rojo	rojo
65	p-nitroanilina	bencilo	H	H	escarlata	escarlata
66	p-nitroanilina	2-hidroxietilo	H	H	escarlata	escarlata
67	p-nitroanilina	etilo	H	CH <sub>3</sub>	escarlata	escarlata
68	p-nitroanilina	2-hidroxietilo	H	CH <sub>3</sub>	escarlata	escarlata
69	p-nitroanilina	2-cianoetilo	CH <sub>3</sub>	H	escarlata	escarlata
70	p-nitroanilina	etilo	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	rojo azu- lado	rojo azula- do
71	2,5-dicloroani lina	metilo	H	H	naranja ama rillento	naranja-ama rillento

387358

Tabla IV (continuación)



Ej. N°	Amina diazotada para producir A-N=N-	Tono de la coloración sobre				
		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Acetato	Nylon 66
72	2,5-dicloroanilina	etilo	CH <sub>3</sub>	H	anaranjado	anaranjado
73	o-cloro-p-nitroanilina	metilo	H	H	rojo	marrón
74	o-cloro-p-nitroanilina	etilo	CH <sub>3</sub>	H	rojo	violeta
75	o-cloro-p-nitroanilina	metilo	H	H	rojo	rojo azulado
76	o-cloro-p-nitroanilina	sec-butilo	H	H	rojo	rojo azulado
77	o-cloro-p-nitroanilina	ciclohexilo	H	H	rojo	rojo azulado
78	o-cloro-p-nitroanilina	bencilo	H	H	rojo	rojo
79	o-cloro-p-nitroanilina	2-hidroxi-etilo	H	H	rojo	rojo azulado
80	o-cloro-p-nitroanilina	Etilo	H	CH <sub>3</sub>	rojo	rojo
81	6-bromo-2,4-dinitroanilina	etilo	CH <sub>3</sub>	H	violeta	azul
82	2-amino-5-nitrobenzocitrilo	etilo	CH <sub>3</sub>	H	violeta	violeta
83	2-bromo-6-cloro-4-nitroanilina	etilo	CH <sub>3</sub>	H	violeta	violeta
84	2-bromo-6-cloro-4-nitroanilina	2-hidroxi-etilo	H	H	rojo	rojo azulado
85	Antranilato de metilo	etilo	CH <sub>3</sub>	H	amarillo	amarillo
86	p-aminoacetanilida	metilo	H	H	amarillo	amarillo
87	p-aminobenzamida	metilo	H	H	amarillo	amarillo

387358

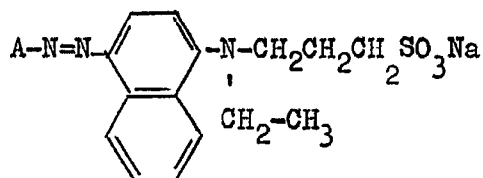


Tabla IV (continuación)

2 MAR

Ej, N <sup>o</sup>	Amina diazota da paraproducto cir A-N=N-	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Tono de la coloración sobre	
					Acetato	Nylon 66
88	N',N'-dimetil-3-amino-4'-metilbenceno	etilo	CH <sub>3</sub>	H	naranja	naranja
89	1-metoxi-2-aminobenceno-4-sulfonamida	metilo	H	H	amarillo	amarillo
90	2-amino-5-nitroanisol	etilo	CH <sub>3</sub>	H	rojo	rojo
91	N'-(2-hidroxietil)-2-aminobenzamida	etilo	CH <sub>3</sub>	H	amarillo	amarillo
92	p-nitroanilina	etilo	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	rojo azulado	rojo azulado
93	p-nitroanilina	etilo	Cl	H	rojo	rojo
94	2,4-dinitroanilina	etilo	CH <sub>3</sub>	H	violeta	violeta
95	2,4-dinitroanilina	metilo	CH <sub>3</sub> CONH	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	azul	azul

Empleando el procedimiento general del - -  
Ejemplo 29, se prepararon más ejemplos de colorantes ácidos monoazoicos que tenían la estructura générica



Estos ejemplos se tabulan en la Tabla V.



<u>Ejemplo N°</u>	<u>Amina diazotada para producir A-N=N-</u>	<u>Rayón de acetato</u>	<u>Nylon 66</u>
96	anilina	amarillo	amarillo
97	p-toluidina	amarillo	amarillo
98	o-anisidina	naranja	naranja
99	m-cloroanilina	naranja	naranja
100	p-nitroanilina	rojo	rojo azulado
101	o-cloro-p-nitroanilina	violeta	violeta
102	2,4-dinitroanilina	verde-azul	azul

EJEMPLO 103

Una disolución de 4,9 g. de 2-amino-6-nitro benzotiazol en 50 ml de ácido fosfórico al 85 % fué enfriada con un baño de hielo-sal hasta 0° a -5° C. Manteniendo la temperatura dentro de estos límites, se añadieron 1,52 g. de nitrito de sodio disueltos en 5 ml. de agua durante 20 minutos, después de los cuales la mezcla fué agitada durante 75 minutos más a aproximadamente -5°C.

8 g. de ácido N-etil-N-(m-toluil)-3-amino-propanosulfónico (en forma de la sal de K) se disolvieron en 50 ml. de agua fría y se añadieron 150 g. de hielo. Agitando al mismo tiempo, la disolución de la sal de diazonio en ácido fosfórico se añadió al copulador, -

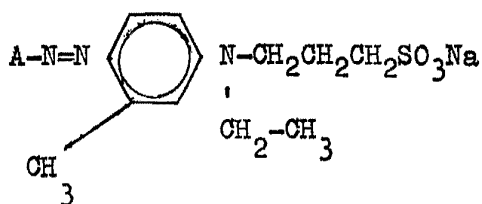
387358

- 1



dando un precipitado del colorante monoazoico. Después de 30 minutos, el precipitado sólido se separó por filtración. Se puso en suspensión de nuevo en 50 ml. de agua y el pH se ajustó a 9-10 con disolución de NaOH al 50%. La sal de Na del colorante se filtró y se secó. Es un sólido de color oscuro que es soluble en agua y tiñe rayón de acetato de celulosa secundario a partir de baños de tinte que contienen cloruro de sodio, y nylon a partir de baños de teñido ácidos, neutrosos y alcalinos, en tonos violeta.

En la Tabla VI se enumeran otros ejemplos de colorantes preparados copulando varios 2-aminobenzotiazoles con ácido N-etil-N-(m-toluil)-3-aminopropanosulfónico, según los procedimientos generales del Ejemplo 103. Estos colorantes tienen la estructura general:



387358

2 MAR 1951

Tabla VI

Ej. N <sup>o</sup>	Amina diazotada y copulada	Tono de la cloración sobre	
		rayón de acetato	Nylón 66
104	2-aminobenzotiazol-6-metil sulfona	rojo azulado	rojo azulado
105	2-aminobenzotiazol	rojo	rojo
106	2-amino-6-metilbenzotiazol	rojo	rojo
107	2-amino-6-metoxi-benzotiazol	rojo	rojo
108	2-amino-6-cloro-benzotiazol	rojo	rojo
109	2-amino-5,6-dicloro-benzotiazol	violeta	violeta

EJEMPLO 110

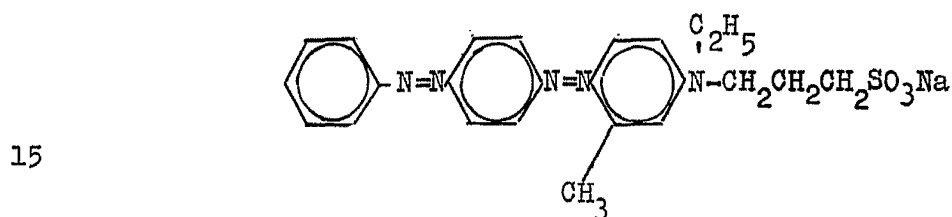
23,3 partes de clorhidrato de 4-aminoazobenceno se pusieron en suspensión en 125 partes de agua y 15 partes de ácido clorhídrico al 32%. Después de agitarla durante una hora, la mezcla fué diluída con hielo y agua hasta 375 partes en volumen a 12°. Se añadió, -- durante 45 minutos a 12°, una disolución de 8,3 partes -- de nitrito de sodio en 25 partes de agua. La mezcla -- fué agitada durante una hora más a 12-16° y se añadió -- hielo hasta 10°C. La disolución fué tratada con 1 parte de auxiliar de filtración y filtrada para separar una pequeña cantidad de materia insoluble. La disolución --

24-2-71

387358



5 resultante de sal de diazonio, después de la descomposi-  
 ción de un pequeño exceso de ácido nitroso por adición -  
 de ácido sulfámico, fué añadida con buena agitación a --  
 185 partes de la disolución preparada en el Ejemplo 11,  
 en las que se habían disuelto 25 partes de acetato de so-  
 10 dio, y que había sido enfriada a 5° con hielo. Pasados  
 45 minutos, el pH se elevó a 5 por adición de disolución  
 de hidróxido de sodio al 20 %, y después de 2 horas más  
 a pH 8,7 con más hidróxido de sodio. El producto crista-  
 lino rojo fué después filtrado y secado, dando un sólido  
 pardo rojizo que tenía la estructura



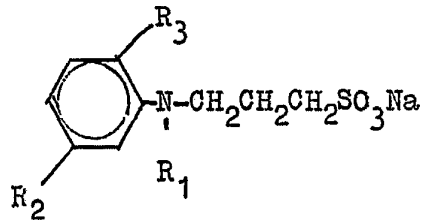
Este compuesto teñía nylon y otras fibras  
 de poliamida a partir de baños acuosos alcalinos, neu-  
 20 tros y débilmente ácidos, en tonos rojos uniformes que -  
 tenían muy buena solidez a la luz y al lavado. Teñía --  
 también fibras secundarias de acetato de celulosa a par-  
 tir de baños acuosos que contenían 20 % del peso de la -  
 fibra de cloruro de sodio, en tonos rojos de excelente -  
 25 solidez al lavado y buena solidez a la luz.

Utilizando los procedimientos generales --  
 del Ejemplo 110, se obtuvieron más colorantes ácidos di-  
 sazoicos con propiedades similares de tinción y solidez,  
 diazotando 4-aminoazobenceno o aminoazotolueno y copulan-  
 30

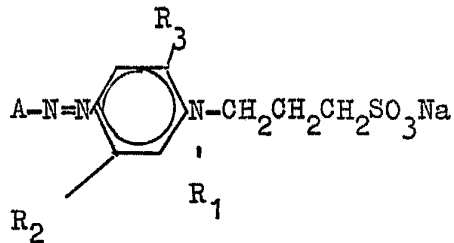
387358



do con un compuesto que tiene la estructura:



para producir colorantes que tienen la estructura:



Estos colorantes se enumeran en la Tabla -

VII.

Tabla VII

Ej. N <sup>o</sup>	Compuesto aminoazoico diazotado a producto A--N=N--	R			Tono de las tincio nes sobre nylon o acetato
		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	
111	4-aminoazobenceno	-CH <sub>3</sub>	H	H	Escarlata
112	4-aminoazotolueno	-CH <sub>3</sub>	H	H	escarlata
113	4-aminoazobenceno	-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	H	H	escarlata
114	4-aminoazobenceno-	-ciclohexilo	H	H	escarlata

387358



Tabla VII (continuación)

Ej. N°	Compuesto aminoazoico diazotado a producto A-N=N-	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Tono de las tinciones R <sub>3</sub> sobre nylon o ace- tato	
115	4-aminoazobenceno	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	H	escarlata
116	4-aminoazobenceno	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	escarlata
117	4-aminoazotolueno	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	rojo
118	4-aminoazobenceno	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>3</sub>	H	rojo
119	4-aminoazobenceno	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-Cl	H	escarlata
120	4-aminoazobenceno	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-NHCOCH <sub>3</sub>	H	marrón
121	4-aminoazobenceno	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	marrón
122	4-aminoazobenceno	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	marrón

EJEMPLOS 123-130

34,6 partes de 2-cloro-4-nitroanilina fueron puestas en suspensión en 200 partes de agua y 60 partes de ácido clorhídrico concentrado, y diazotadas directamente a 10-15° C por adición de 16 partes de nitrito de sodio en forma de disolución acuosa. Pasada 1 hora la disolución diazoica fué filtrada y el ácido nitroso en exceso descompuesto con ácido sulfámico. A la disolución transparente, enfriada con hielo a 0°, se añadieron 30,6 partes de 2,5-dimetoxianilina disueltas en 50 partes de agua y 25 partes de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla fué agitada a 10-15° C durante 15 -

387358



5 minutos, pasados los cuales la copulación fue completa. Después, durante 10 minutos, se añadió, a 15-20°C, una disolución de 16 partes de nitrito de sodio y 40 partes de ácido clorhídrico concentrado. El compuesto interme-  
10 dio aminoazoico se disolvió por diazotación. Después de agitar durante aproximadamente 1 hora, la sal de diazonio se separó por cristalización y fue filtrada. La pasta o suspensión fue disuelta de nuevo en 500 partes de agua en forma de una disolución de cloro rojo-naran-  
15 ja, filtrada para separar algo de material que no había vuelto a diazotarse, y dividida en ocho partes iguales de disolución, y una parte se añadió a cada uno de los copuladores enumerados en la Tabla VIII siguiente, que se emplearon en proporción 0,03 molar, se disolvieron en 50 partes de agua y 5 partes de acetato de sodio, y después se enfriaron con hielo hasta 0°C. Los productos precipitaron rápidamente y fueron filtrados, después de aumentar el pH a 9,5, y fueron secados. Todos eran sólidos de color oscuro que tenían una solubilidad en agua  
20 algo limitada, pero teñían nylon a partir de baños alcalinos en los tonos indicados.

25

387358

Tabla VIII

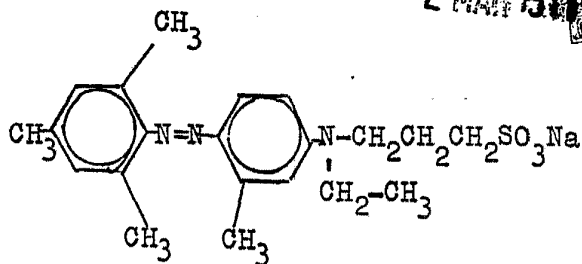


Ej. N°	Copolador usado	Tono del teñido sobre nylon
123	ácido N-metil-N-fenil-3-aminopropanosulfónico	azul marino
124	ácido N-ciclohexil-N-fenil-3-aminopropanosulfónico	azul marino
125	ácido N-bencil-N-fenil-3-aminopropanosulfónico	azul marino rojizo
126	ácido N-(2-hidroxietil)-N-fenil-3-aminopropanosulfónico	azul marino
127	ácido N-etil-N-(m-toluil)-3-aminopropanosulfónico	azul marino verdoso
128	ácido N-etil-N-(1-naftil)-3-aminopropanosulfónico	azul marino rojizo
129	ácido N-etil-N-(2,5-dimetoxifenil)-3-aminopropanosulfónico	verde-gris
130	ácido N-etil-N-(m-clorofenil)-3-aminopropanosulfónico	azul marino rojizo

EJEMPLO 131

En el Ejemplo 29, procedimiento por lo demás como se ha descrito, la para-nitroanilina fué sustituida por 13,5 partes de mesidina, es decir 2,4,6-trimetilanilina. El producto de copulación monoazoico era un sólido soluble en agua que teñía nylon y rayón de acetato en tonos amarillos. Tiene la estructura

2 MAR 1970



10

EJEMPLO 132

15

En el ejemplo 29, procediendo por lo demás como se ha descrito, la para-nitroanilina fué sustituida por 26,1 partes de p-dodecilanilina. El producto de copulación monoazoico era un sólido ligeramente soluble en agua. Teñía nylon a partir de baños neutros a alcalinos en tonos amarillos.

20

EJEMPLO 133

25

30

2-metoxi-4-nitro-5-metilanilina (9,1 partes) fué puesta en suspensión en 50 partes de agua y 15 partes de ácido clorhídrico concentrado, y se diazotó a 15-20° por adición de una disolución de 3,7 partes de nitrito de sodio. La disolución diazoica fué filtrada después de 30 minutos, y un ligero exceso de ácido nítrico se descompuso con ácido sulfámico. A esta disolución se le añadió una disolución de 7 partes de cresidina en 50 partes de agua y 6 partes de ácido clorhídrico. Después de agitar durante 18 horas la copulación era casi -

387358-1 JUN



5 completa. El compuesto intermedio aminomonoazoico fue  
filtrado, puesto de nuevo en suspensión en 250 partes  
de agua y 15 partes de ácido clorhídrico concentrado, y  
diazotado a 25° añadiendo una disolución de 3,7 partes  
de nitrito de sodio. La sal de diazonio cristalizó en  
forma de un sólido dorado que se filtró pasados 30 mi-  
nutos. La pasta o suspensión fue disuelta en 500 partes  
de agua a 25°, y, después de filtrarla, se añadió a una  
disolución de 16 partes de la sal de K del ácido N-etil-  
10 -N-(m-toluil)-3-aminopropanosulfónico en 50 partes de  
agua y 5 partes de acetato de sodio, y la disolución se  
enfrió con hielo a 0°C. La copulación fue rápida, dando  
un precipitado sólido de color oscuro que se alcalinizó  
con hidróxido de sodio al 50%, se filtró y se secó. Te-  
15 nía una solubilidad limitada en agua, pero teñía nylon,  
a partir de baños alcalinos, en tonos violeta mates.

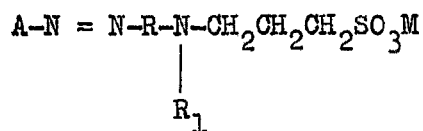
Esta solicitud que corresponde a la presen-  
tada en los Estados Unidos de América, el 19 de enero  
de 1.970, bajo el número 4.096 y el 28 de Diciembre de  
20 1970, bajo el número 102.231, se acoge a los beneficios  
del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad  
Industrial.



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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1a.- Un método de fabricar un colorante ácido para fibras de poliamida naturales y sintéticas y para fibras de acetato de celulosa secundarias, que tiene la estructura



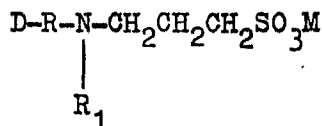
en que A-N = N- es el resto posterior de la copulación de una amina aromática diazotada, una amina heterocíclica

387358

25



ca diazotada o un compuesto intermedio monoazoico amínico diazotado, R es un radical arilo que tiene uno o dos anillos aromáticos, estando unido a él el resto posterior a la copulación A-N = N- a través del carbono del anillo en posición para- con relación al átomo de nitrógeno; R<sub>1</sub> es un radical unido al átomo de nitrógeno a través de un carbono de alcohol y M es -H, -Na, -K o -NH<sub>4</sub>, cuyo método comprende diazotar una amina aromática, una amina heterocíclica o un compuesto intermedio; monoazoico amínico; copular el compuesto diazoico para formar un compuesto que tiene la estructura



en donde D es un átomo de hidrógeno unido al carbono de anillo de R, que está situado en una posición para- con respecto al átomo de nitrógeno, y recuperar el colorante en la forma de sal deseada.

2ª.- El método según la reivindicación 1ª, que comprende diazotar 2,5-dicloranilina y copular el compuesto diazoico para formar la sal de sodio de ácido N-etil-N-meta-tolil-3-aminopropano sulfónico.

3ª.- El método de la reivindicación 1ª, que

8.8.73

387358

25 AGO 1973



comprende diazotar 2-aminobenzotiazol y copular el  
compuesto diazoico para formar la sal de sodio de  
ácido N-etil-N-meta-tolil-3-aminopropano sulfónico.

4a.- El método de la reivindicación 1a,  
5 que comprende diazotar 4-aminobenceno y copular el com-  
puesto diazoico para formar la sal de sodio de ácido  
N-etil-N-etil-N-meta-tolil-3-aminopropano sulfónico.

5a.- Un método de fabricar un colorante áci-  
do para fibras de poliamida naturales y sintéticas y  
10 para fibras de acetato de celulosa secundarias.

Tal y como se ha descrito en la Memoria  
que antecede, y para los fines que se han especifica-  
do.

Esta Memoria consta de cincuenta hojas escri-  
15 tas a máquina por una sola cara.

25 AGO. 1973

Madrid,

P.A.

Alberto de la Cruz  
Por el inventor

8.8.73  
MCM