

409395



CASE 1-7895/1+2

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 DE DIFICIL SOLUBILIDAD EN AGUA" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

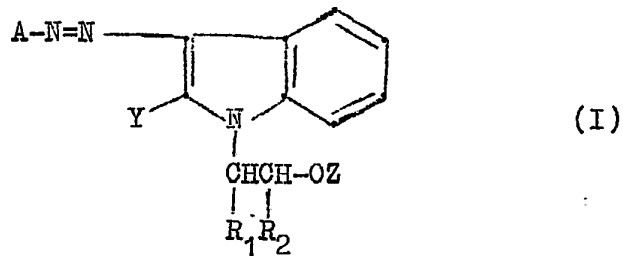
- Este invento se refiere a nuevos colorantes azoicos de difícil solubilidad en agua, utilizables como colorantes de dispersión, al procedimiento para prepararlos, al empleo de los nuevos colorantes azoicos para teñir material de fibra orgánico hidrófobo (en particular fibras textiles a base de poliésteres lineales de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes o a base de ésteres de celulosa) y, como artículo industrial, al material de fibra teñido con los nuevos colorantes.
- 5.
10. Condición previa para la buena tinción de las fi -



bras de poliéster es, como se sabe, que (además de cualidades satisfactorias de aplicación y uso) los colorantes de dispersión utilizados tengan excelente capacidad substantiva. Exigencias muy elevadas en los colorantes que se empleen las plantas la tinción de material de fibra a base de poliéster texturizado (por ejemplo, Crimplene<sup>®</sup>), ya que para ello es ineludible, además de buenas propiedades de solidez y capacidad substantiva suficiente, un poder muy bueno de estructuración e igualización en los colorantes.

10. Ahora se han descubierto valiosos colorantes azoicos de difícil solubilidad en agua que satisfacen estas exigencias y otras más. Los nuevos colorantes azoicos carecen de grupos hidrosolubilizantes que disocien ácido en agua y corresponden a la fórmula

15.



20. en la que

A significa un radical de un componente diazoico de la serie aromático o heterocíclica;

Y significa un átomo de hidrógeno o un radical orgánico;

25. Z significa un radical orgánico;  
y de los símbolos

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> un símbolo R significa hidrógeno, mientras el otro significa un radical orgánico.

Constituyen colorantes de especial valor los com-



- puestos de la fórmula (I) en los que Y es un radical alquíli  
co inferior (como, por ejemplo, un grupo metílico) o un ra-  
dical fenílico (eventualmente substituído), Z es hidrógeno o  
un radical acílico y de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  un símbolo R
5. significa un radical de alquilo inferior, cicloalquilo, ari-  
lo o aralquilo, eventualmente substituído.
- De preferencia, D representa un radical fenílico,  
eventualmente substituído por átomos de halógeno o grupos de  
hidroxilo, ciano, tiociano, nitro, alquilo inferior, trifluo-  
rometilo, alcoxilo inferior, formilo, alquilcarbonilo infe-  
rior, benzoílo, metilbenzoílo, alcoxicarbonilo inferior, ben-  
ciloxicarbonilo, ciclohexilo carbonilo, fenoxicarbonilo, alcoxi-  
carboniloxilo inferior, benciloxicarboniloxilo, alquicarbo-  
niloxilo inferior, benzoiloxilo, alquilcarbonilamino infe-  
rior, benzoilamino, alquilsulfonilo inferior, cloroetilsul-  
fonilo, hidroxietilsulfonilo, aminosulfonilo (insubstituído  
o mono o di-substituído por grupos de alquilo inferior), di-  
(hidroxietil)-aminosulfonilo, fenilaminosulfonilo, (cloro- o  
metoxi)-fenilamino-sulfonilo, bencilaminosulfonilo, N-piperi-  
dilsulfonilo, N-morfolinosulfonilo, alquilsulfonilóxilo in-  
ferior, ciclohexilsulfonuloxilo, clorometilsulfoniloxilo,  
cianoetilsulfoniloxilo, fenilsulfoniloxilo, aminosulfonilo-  
xilo, (cloro- o metoxi)-fenilsulfoniloxilo, N-morfolinosulfo-  
niloxilo, etileniminosulfoniloxilo, monoalquilo inferior- o  
dialquilo inferior-aminosulfoniloxilo, fenilaminosulfoniloxi-  
lo, N-fenil-N-(alquilo inferior)-aminosulfoniloxilo, N-(me-  
toxi- o cloro)-fenilaminosulfoniloxilo, fenilamino, nitrofe-  
nilamino, dinitrofenilamino, fenilo, fenoxilo y/o acetil -



- aminofenilo; un radical de fenilazofenilo (eventualmente substituído por átomos de cloro o de bromo o grupos de hidroxilo, ciano, nitro, alquilo inferior, trifluorometilo, alcoxilo inferior o fenoxilo), un radical de naftilo (eventualmente substituído por grupos de metoxilo, etoxilo, fenilazo o dimetilaminosulfonilo), un radical de tiazolilo (eventualmente substituído por átomos de cloro o de bromo o grupos de nitro, ciano, tiociano, alquilo inferior, alcoxilo inferior, alquilo inferior-mercapto, fenilo, bencilo, fenetilo, cianocarbonilo, alquilo inferior-carbonilo, alcoxilo inferior-carbonilo, trifluorometilo, alquilo inferior-carbonilo y alquilo-inferior-sulfonilo), un radical de benzotiazolilo (eventualmente substituído por átomos de cloro o de bromo o grupo de ciano, tiociano, nitro, alquilo inferior, alcoxilo inferior, bencilo, feniletilo, alquilo inferior-sulfonilo, fenilo, alquilo inferior-mercapto, alcoxilo inferior-carbonilo, alquilo inferior-carbonilo, trifluorometilo, cianoetilsulfonilo, aminosulfonilo o mono- o di-alquilo inferior-aminosulfonilo), un radical de pirazolilo (eventualmente substituído por grupos de ciano, alquilo inferior, alcoxilo inferior, alcoxilo inferior-carbonilo o fenilo), un radical de tiadiazolilo (eventualmente substituído por grupos de alcoxilo inferior, alquilo inferior, fenilo, alquilo inferior-sulfonilo o alquilo inferior-mercapto), un radical de imidazolilo (eventualmente substituído por grupos de nitro o de alquilo inferior), un radical de tienilo (eventualmente substituídos por grupos de nitro, alquilo inferior, alquilo inferior-sulfonilo, alcoxilo inferior-carbonilo o acetilo), un radical de isotiazolilo (eventualmente substituído por grupos de



alquilo inferior, ciano o fenilo) y un radical de benzoisotiazolilo (eventualmente substituído por grupos de alquilo inferior o de nitro o por átomos de halógeno). Grupos de alquilo inferior son, por ejemplo, los radicales de metilo, etilo, propilo, isopropilo e isobutilo.

5.

Muy importantes son los colorantes en los que D significa un radical fenílico o azobencénico que está substituído por halógeno o grupos de ciano, nitro, alquilsulfonilo inferior, éster carboxílico, carbamilo N,N-disubstituído y/o sulfamilo, o un radical heterocíclico de carácter aromático, eventualmente substituído y/o benzocondensado.

10.

En calidad de grupos hidroxolubilizantes que disocian ácido en agua, los cuales están excluídos de los nuevos colorantes, se entienden aquí y en lo que sigue los substituyentes conocidos que imparten carácter aniónico a los colorantes; por ejemplo, los grupos de ácido sulfónico, de ácido carboxílico o de ácido fosfórico.

15.

Los substituyentes que se han reseñado para el radical fenílico A pueden hallarse en forma simple o en cualquier combinación doble o, en casos especiales, triple.

20.

Cuando uno de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  significa un radical alquílico inferior, éste presenta especialmente de 1 a 4 átomos de carbono. Si este radical alquílico está substituído, entran en consideración como substituyentes, por ejemplo, los grupos de alcoxilo inferior (como el grupo metoxílico o etoxílico), los grupos de cicloalcoxilo (como el grupo ciclohexiloxílico), los grupos de fenalcoxilo (como el grupo benciloxílico), los grupos de ariloxilo (en especial el grupo fenoxílico), los grupos de aciloxilo (en especial,

25.



los grupos alcanciloxílicos inferiores, como el grupo acetiloxílico), el grupo ciano o los halógeno (como el cloro o el bromo).

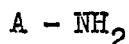
5. En calidad de grupos cicloalquílicos materializadores de  $R_1$  y  $R_2$  entran en cuenta, por ejemplo, los grupos de cicloalquilo que tienen preferentemente anillos pentagonales o hexagonales y en especial el grupo ciclohexílico.

10. Cuando uno de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  significa un radical de arilo, éste pertenece preferentemente a la serie bencénica y puede presentar los sustituyentes cíclicos no ionógenos que son corrientes. En calidad de tales sustituyentes, en especial en el radical fenílico, cabe señalar a título de ejemplos los halógenos (como el flúor, el cloro o el bromo) y los grupos de alquilo inferior o alcóxilo inferior.
- 15.

Cuando uno de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  representa un grupo de éster carboxílico, Z representa en especial un grupo de alcancilo inferior, el cual presenta con ventaja de 2 a 4 átomos de carbono.

20. La expresión "inferior" delante del concepto "alquilo" "alcóxilo" o "alcancilo" significa que el grupo o el componente orgánico del grupo presenta a lo sumo 5 átomos de carbono.

25. Los nuevos colorantes azoicos de la fórmula I se obtienen copulando el compuesto de diazonio de una amina de la fórmula

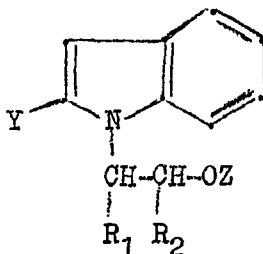


en la que

A tiene el mismo significado que se le ha atri -



buído en la fórmula I,  
con un componente de copulación de la fórmula



(III)

5.

en la que

10. X, Y, Z, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula I, para formar un compuesto azoico de la fórmula I.

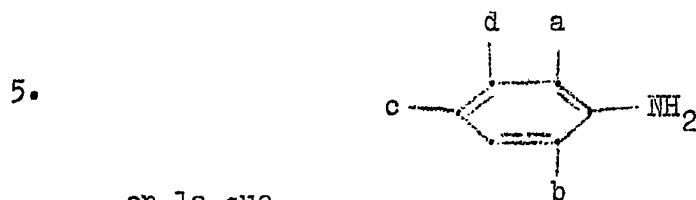
15. Para ello se eligen las materias de partida de las fórmulas II y III de modo que el colorante azoico resultante carezca de grupo hidrosolubilizantes que disocien ácido en agua.

20. Los colorantes azoicos conformes a este invento que se prefieren son los productos de copulación de la fórmula I que se preparan con empleo de compuestos de diazonio de aminas de la fórmula II en las que A significa un radical fenílico que presenta un grupo nitro en posición para respecto al grupo azoico y que eventualmente puede estar substituído todavía por un grupo ciano, un grupo de alquil-sulfonilo inferior, cloro o bromo. De estos productos de copulación se prefieren especialmente los colorantes azoicos de la fórmula I en los que A significa un radical fenílico que presenta en posición para respecto al grupo azoico un grupo nitro y que en una posición orto respecto al grupo azoico está substituído todavía por un grupo ciano o por cloro.

25.



Una valiosa selección de los componentes diazoicos la constituyen los aminobencenos sustituidos negativamente, como, por ejemplo, los de la fórmula



10. a significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo inferior o alcoxilo inferior, nitro, ciano o alquilsulfonilo inferior;
- b significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo inferior, ciano o trifluorometilo;
15. c significa un grupo de nitro, ciano, carboalcoxilo o alquilsulfonilo;

y

20. d significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo inferior, alcoxilo, carboalcoxilo, ciano o carboxilamino.

25. Son anilinas sustituidas negativamente aquellas que contienen substituyentes negativos, es decir, substituyentes que refuerzan las propiedades ácidas del fenol o que tienen un valor  $\sigma_{para}$  positivo según la ecuación de Hammet (Jaffe, Chemical Reviews, volumen 53, 191-233 y en especial la Tabla 7; Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 2ª edición, 1.960, Weinheim, Alemania, pág. 584).

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,
- el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,
- 5. el 2-amino-4-metiltiazol,
- el 2-amino-4-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,
- la 3-aminopiridina,
- 10. la 3-aminoquinolina,
- el 3-aminopirazol,
- el 3-amino-1-fenilpirazol,
- el 3-aminoindazol,
- el 3-amino-1,2,4-triazol,
- 15. 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,
- el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
- 20. el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-rodanbenzotiazol,
- el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- el 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol,
- 25. el 2-amino-(4- o 6)-metilsulfonilbenzotiazol,
- el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- 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,
- el 2-amino-4-ciano-pirazol,
- 5. el 2-(4'-nitrofenil)-3-amino-4-cianopirazol,
- la 3- o 4-aminoftalimida,
- el aminobenceno,
- el 1-amino-4-clorobenceno,
- el 1-amino-4-bromobenceno,
- 10. el 1-amino-4-metilbenceno,
- el 1-amino-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2,5-dicianobenceno,
- el 1-amino-4-metilsulfonilbenceno,
- 15. el 1-amino-4-carboalcoxibenceno,
- el 1-amino-2,4-diclorobenceno,
- el 1-amino-2,4-dibromobenceno,
- el 1-amino-2-metil-4-clorobenceno,
- 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'-hidroxi-etilsulfonil)-benceno,  
el 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-cloro-etilsulfonil)-benceno,  
el 1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,  
el 1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,  
5. el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,  
el 1-amino-2,4-dicianobenceno,  
el 1-amino-2-ciano-4-metilsulfonilbenceno,  
el 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,  
el 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,  
10. el 1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno,  
el éster ciclohexílico de ácido 4-amino-benzoico,  
el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno,  
y en particular  
el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,  
15. las amidas de ácido 1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico  
(como la N-metil-, N,N-dimetil- o N,N-diethylamida),  
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-2-amino-  
naftalin-6-sulfónico,  
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-1-aminoben-  
20. cen-2-, -3- o -4-sulfónico,  
la amida de ácido N-isopropil-1-aminobencen-2-, -3- o -4-  
sulfónico,  
la amida de ácido N,gamma-metoxipropil-1-aminobencen-2-,  
-3- o -4-sulfónico,  
25. la amida de ácido N,N-bis-(beta-hidroxi-etil)-1-aminoben-  
cen-2-, -3- o -4-sulfónico,  
la amida de ácido 1-amino-4-cloro-clorobencen-2-sulfónico;  
y los derivados N-sustituídos  
sulfamato de 2-, 3- o 4-aminofenilo,



- sulfamato de 2-amino-4-, -5- o -6-metilfenilo,  
sulfamato de 2-amino-5-metoxi-fenilo,  
sulfamato de 3-amino-6-clorofenilo,  
sulfamato de 3-amino-2,6-diclorofenilo,  
5. 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-2-aminofenilo,  
10. 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-metilanilin)-O-(3-aminofenilo),  
15. sulfamato de N,N-dietil-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),  
20. sulfonato de O-bencil-O-(3-aminofenilo) y  
sulfonato de O-etil-O-(4-amino-2,6-dimetil-fenilo).

4-aminoazobencenos que resultan útiles como componentes diazoicos son, por ejemplo :

- el 4-aminoazobenceno,  
25. el 4-amino-2-nitroazobenceno,  
el 3,2'-dimetil-4-aminoazobenceno,  
el 2-metil-5-metoxi-4-aminoazobenceno,  
el 2,5-dimetoxi-4-aminoazobenceno,  
el 4'-metoxi-4-aminoazobenceno,



- el 2-metil-4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
- el 3,6,4'-trimetoxi-4-aminoazobenceno,
- el 4'-cloro-4-aminoazobenceno,
- el 2'- o 3'-cloro-4-aminoazobenceno,
- 5. el 3-nitro-4-amino-2',4'-dicloroazobenceno y  
la amida de ácido 4-aminoazobencen-4'-sulfónico,  
y en general los radicales p-azobencénicos, los cuales pueden estar substituídos por átomos de halógeno o grupos de ciano, alquilo y/o nitro, en particular los radicales o-nitro-p-azobencénicos, eventualmente substituídos.
- 10.

En lugar de los componentes diazoicos que se han mencionado antes, exentos de grupos innógenos hidrosolubilizantes, pueden emplearse también los que contienen grupos fibrorreactivos, como por ejemplo :

- 15. - radicales s-triacinílicos que lleven en el anillo triacínico uno o dos átomos de cloro o de bromo,
- radicales pirimidílicos que lleven en el anillo pirimidínico uno o dos átomos de cloro o bien uno o dos grupos de arilsulfonilo o de alcansulfonilo,
- 20. - grupos mono- o bis-(gamma-halogen-beta-hidroxi-propil)-amínicos,
- radicales beta-halogenetilsulfamílicos,
- grupos beta-halogenetoxílicos,
- grupos beta-halogenetilmercápticos,
- 25. - grupos 2-cloro-benzotiazolil-6-azoicos,
- grupos 2-clorobenzotiazolil-6-amínicos,
- radicales gamma-halogen-beta-hidroxi-propil-sulfamílicos,
- grupos cloroacetilamínicos,



- grupos alfa-beta-dibromopropionílicos,
- grupos vinilsulfonílicos y
- grupos 2,3-epoxipropílicos.

Componentes diazoicos fibrorreactivos apropiados

5. son, por ejemplo :
- la N,beta-cloroetil-3-cloro-4-amino-bencensulfamida  
(clorhidrato)
  - la N,beta-cloroetil-4-aminobencen-sulfamida  
(clorhidrato),
10. la 3-bromo-4-amino-omega-cloroacetofenona,  
la N,gamma-cloro-beta-hidroxi-propil-4-aminobencen-  
sulfamida,  
la N,beta-cloroetil-1-amino-4-naftil-sulfonamida,  
la N,beta-cloroetil-1-amino-3,5-dicloro-bencensulfamida
15. y  
la 4-(gamma-cloro-beta-hidroxi-propoxi)-anilina.

Los compuestos preparados con tales componentes diazoicos contienen, en lugar de sólo el grupo acilamínico fibrorreactivo Ac que se ha de emplear conforme al invento,

20. otro grupo fibrorreactivo más, cuya capacidad de reacción puede ser mayor o menor que la del grupo Ac.

- La diazoación de dichos componentes diazoicos puede efectuarse en ácido mineral, con nitrito sódico, o, por ejemplo, con una solución de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.
- 25.

La copulación puede realizarse igualmente de manera ya conocida; por ejemplo, en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o de sustancias amortiguadoras o catalizadoras semejantes que influyan en la



rapidez de copulación, como, por ejemplo, dimetilformamida, piridina o las sales respectivas.

Los componentes de copulación de la fórmula III pueden prepararse por métodos ya de sí conocidos; por ejemplo, mediante adición de compuestos epoxídicos de la fórmula

5.

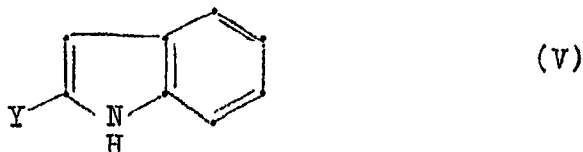


en la que uno de los radicales

10.  $R_1$  o  $R_2$  significa un radical correspondiente de alquilo inferior, cicloalquilo o arilo, eventualmente sustituido, o un grupo de éster carboxílico,

a aminas de la fórmula V

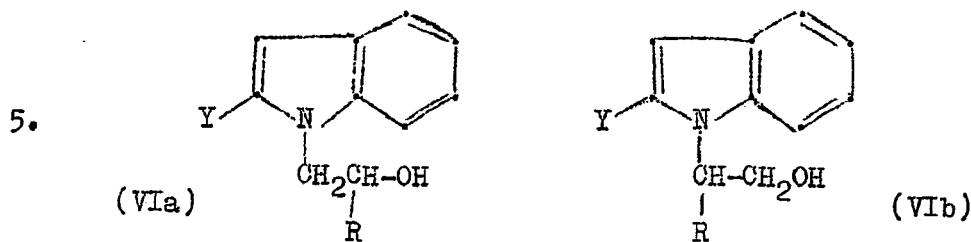
15.



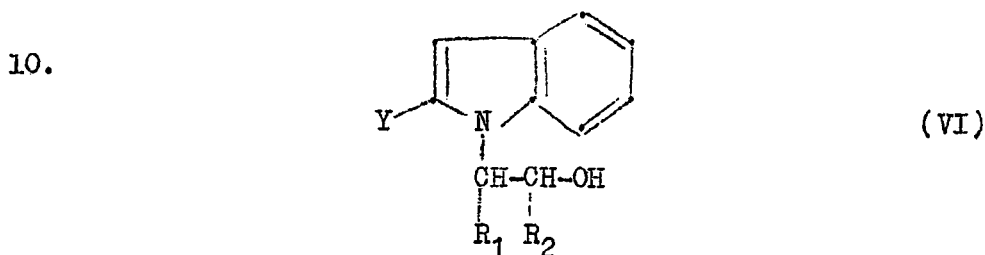
20. La adición se realiza en presencia de álcalis, preferentemente de hidróxidos alcalinos (como el hidróxido potásico o el sódico), en disolventes orgánicos inertes; por ejemplo, disolventes débilmente ionizantes, como la metiletilcetona, o de preferencia fuertemente ionizantes, como la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la N-metilpirrolidona,
25. el sulfóxido de dimetilo y el sulfolano (tetrametilensulfona). El epóxido se emplea preferentemente en exceso de 1,2 moles, a lo menos, por mol de indol, y particularmente del 1,5 moles por mol de indol. La adición se efectúa a temperatura alta; por ejemplo, de 30 a 200°C y preferentemente de 40 a 80°C.



En esta adición pueden originarse dos compuestos isómeros, de las fórmulas VIa y VIb



que en lo que sigue se simbolizan por la fórmula general VI



en la que

15. X, Y, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tiene el mismo significado que se les ha atribuido antes.

Estas mezclas de isómeros contienen por lo general una proporción mucho mayor del compuesto de la fórmula VIa.

20. Cuando Z en la fórmula III denota un radical acílico, los productos de adición de la fórmula VI se acilan con un compuesto que introduzca el radical acílico Z.

25. Si en la adición del epóxido se emplea, por ejemplo, dimetilformamida en presencia de cantidades pequeñas de hidróxido alcalino (por ejemplo, hidróxido potásico), el compuesto del tipo de la fórmula VIa se obtiene en estado tan puro que huelga la purificación ulterior.

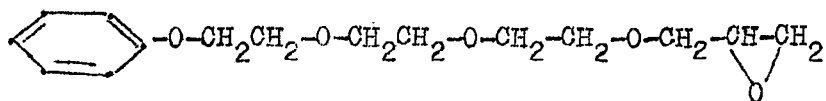
En concepto de epóxidos entran en cuenta, por ejemplo :



- el 1,2-epoxibutano,  
el 2,3-epoxibutano,  
los ésteres glicídílicos del ácido acrílico, metacrílico,  
benzoico, palmítico o esteárico,
5. el tosilato de glicidilo,  
el carbanilato de glicidilo (glicidiloxicarbonilamino-  
benceno) y  
el epoxietil-benceno (óxido de estireno),  
además de compuesto de éter glicídílico, como
- |     |                                           |
|-----|-------------------------------------------|
| 10. | el éter etilglicídílico,                  |
|     | el éter glicidilisopropílico,             |
|     | el 1-glicidil-2-metoxietano,              |
|     | el 1-glicidil-2-etoxietano,               |
|     | el éter metilglicídílico,                 |
| 15. | el éter metil-alfa-metilglicídílico,      |
|     | el éter metil-beta-metilglicídílico,      |
|     | el éter etil-beta-metilglicídílico,       |
|     | el éter n-propilglicídílico,              |
|     | el éter n-propil-beta-metilglicídílico,   |
| 20. | el éter isopropil-beta-metilglicídílico,  |
|     | el n-butilglicídílico,                    |
|     | el éter n-butil-beta-metilglicídílico,    |
|     | el éter isobutilglicídílico,              |
|     | el éter isobutil-beta-metilglicídílico,   |
| 25. | el éter tercibutilglicídílico,            |
|     | el éter tercibutil-beta-metilglicídílico, |
|     | el éter n-amilglicídílico,                |
|     | el éter n-amil-beta-metilglicídílico,     |
|     | el éter n-hexilglicídílico,               |



	el éter n-hexil-beta-metilglicidílico,
	el éter n-heptilglicidílico,
	el éter n-heptil-beta-metilglicidílico,
	el éter bencilglicidílico,
5.	el éter bencil-beta-metil-glicidílico,
	el éter alilglicidílico,
	el éter alil-beta-metilglicidílico,
	el éter metalilglicidílico,
	el éter metilil-beta-metilglicidílico,
10.	el éter fenil-beta-metilglicidílico,
	el éter o-tolil-glicidílico,
	el éter m-tolil-glicidílico,
	el éter fenil-glicidílico,
	el éter pentaclorofenil-glicidílico,
15.	el éter alfa-naftil-glicidílico,
	el éter alfa-naftil-beta-metil-glicidílico,
	el éter beta-naftil-glicidílico,
	el éter beta-naftil-beta-metil-glicidílico,
	el 1-glicidil-2-butoxietano,
20.	el 1-glicidil-2-fenoxietano,
	el 1-glicidil-2-benciloxietano,
	el 1-glicidil-2-metoxietoxietano,
	el 1-glicidil-2-etoxietoxietano,
	el 1-glicidil-2-butoxietoxietano,
25.	el 1-glicidil-2-fenoxietoxietano,
	el 1-glicidil-2-benciloxietoxietano,
	el 1-glicidil-2-butoxietoxietoxietano,
	el 1-glicidil-2-fenoxietoxietoxietano de la fórmula



- el 1,2-epoxi-3-fenoxipropano y  
5. el 1,2-epoxi-3-(p-nitrofenoxi)-propano.

Ejemplos de componentes de copulación utilizables según este invento son :

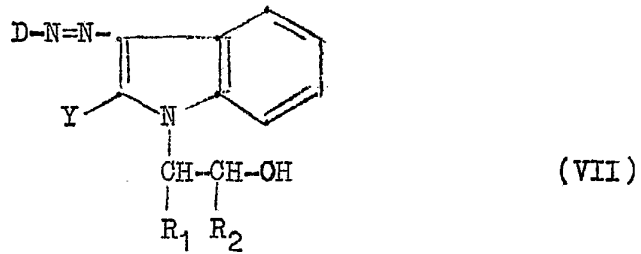
- el 1-(2'-hidroxipentil)-2-metilindol,  
el 1-(2'-hidroxibutil)-2-metilindol,  
10. el 1-(2'-hidroxipropil)-2-metilindol,  
el 1-(2'-hidroxietyl)-2-metilindol,  
el 1-(2'-hidroxipentil)-2-fenilindol,  
el 1-(2'-hidroxibutil)-2-fenilindol,  
el 1-(2'-hidroxipropil)-2-fenilindol,  
15. el 1-(2'-hidroxietyl)-2-fenilindol,  
el 1-(1'-hidroximetilbutil)-2-metilindol,  
el 1-(1'-hidroximetilpropil)-2-metilindol,  
el 1-(1'-hidroximetiletyl)-2-metilindol,  
el 1-(1'-hidroximetilbutil)-2-fenilindol,  
20. el 1-(1'-hidroximetilpropil)-2-fenilindol,  
el 1-(1'-hidroximetiletyl)-2-fenilindol,  
el 1-(2'-hidroxi-3'-fenoxipropil)-2-metilindol,  
el 1-(2'-hidroxi-3'-metoxipropil)-2-metilindol,  
el 1-(2'-hidroxi-3'-fenoxipropil)-2-fenilindol,  
25. el 1-(2'-hidroxi-3'-metoxipropil)-2-fenilindol,  
el 1-(2'-acetoxibutil)-2-metilindol,  
el 1-(2'-acetoxipropil)-2-metilindol,  
el 1-(2'-acetoxibutil)-2-fenilindol,  
el 1-(2'-acetoxipropil)-2-fenilindol,



- el 1-(2'-acetoxi-3'-fenoxipropil)-2-metilindol,
- el 1-(2'-acetoxi-3'-metoxipropil)-2-metilindol,
- el 1-(2'-acetoxi-3'-fenoxipropil)-2-fenilindol,
- el 1-(2'-acetoxi-3'-metoxipropil)-2-fenilindol.

5. Los colorantes azoicos de difícil solubilidad en agua conformes a este invento que corresponden a la fórmula I en que Z denota un radical acílico pueden prepararse también haciendo reaccionar un colorante azoico de la fórmula VII

10.



15. en la que

D, Y, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes,

con un compuesto que introduzca el radical acílico Z, para lo cual se eligen las materias de partida de modo que el colorante final de la fórmula I carezca de grupos hidrosolubilizantes que disocien ácido en agua.

20.

25.

Los compuestos azoicos de la fórmula VII se obtienen, por ejemplo, mediante copulación del compuesto diazónico de una amina de la fórmula II con un componente de copulación de la fórmula VI, efectuándose la copulación de la manera que se ha descrito antes.

En concepto de compuestos que introduzcan radical acílico Z son aptos, por ejemplo, los agentes de acilación que se indican más adelante.



- La reacción de los compuestos azoicos de la fórmula VII con los compuestos introductores del radical acílico Z se efectúa en un disolvente orgánico apropiado (como ácido acético glacial o dioxano), eventualmente en presencia de un agente aceptor de ácido (como el acetato sódico, el óxido de magnesio o la piridina).
- 5.

- Para la introducción del radical acílico en el colorante azoico de la fórmula (VII) o en el componente de copulación de la fórmula IIIa pueden utilizarse los agentes de acilación siguientes :
- 10.

- cloruros de ácido alifáticos, como

- el cloruro de acetilo,
- el cloruro de propionilo,
- el cloruro o bromuro de ácido alfa-bromoacrílico,
- 15. el cloruro de n-butirilo,
- el cloruro de ácido crotónico,
- el cloruro de 2-metilmercaptopropionilo y
- el cloruro de 4-clorobutirilo;

- haluros de ácidos carboxílicos aralifáticos, como

- 20. el cloruro de fenilacetilo o
- el cloruro de p-nitrofenilacetilo;

- cloruros de ácidos cicloalifáticos, como

- el cloruro de ácido ciclobutancarboxílico o
- el cloruro de ácido 5-norbornen-2-carboxílico;

25. - cloruros de ácidos carboxílicos aromáticos, como

- el cloruro de benzoílo,
- el cloruro de o-, m- y p-metil- y etil-benzoílo,
- el cloruro de o-, m- y p-metoxi- y etoxi-benzoílo,
- el cloruro de ácido 1- o 2-naftalincarboxílico,



- el cloruro de 3,4-dinitrobenzoílo,
- el cloruro de 2,4- o 3,4-diclorobenzoílo,
- el cloruro de p-fenilazobenzoílo o
- el cloruro de ácido 2-antraquinoncarboxílico;
- 5. - haluros de ácidos carboxílicos heterocíclicos, como
  - el cloruro de ácido furan-2-carboxílico,
  - el cloruro de 2-tenoílo,
  - el cloruro de 2-tienilacetilo y
  - el cloruro de ácido nicotínico;
- 10. - y anhídridos de ácidos carboxílicos, como
  - el anhídrido acético,
  - el anhídrido n-butírico,
  - el anhídrido isobutírico,
  - el anhídrido ciclobutancarboxílico,
- 15.
  - el anhídrido benzoico,
  - el anhídrido p-clorobenzoico,
  - el anhídrido 2-furancarboxílico y
  - el anhídrido nicotínico.

20. Pueden emplearse también anhídridos mixtos, como, por ejemplo, los anhídridos de ácido acético y ácido benzoico o ácido beta-naftoico, con los cuales se originan por lo general mezclas de colorantes.

25. En ocasiones puede partirse asimismo de los ácidos libres, cuando el haluro de ácido o el anhídrido son de difícil asequibilidad.

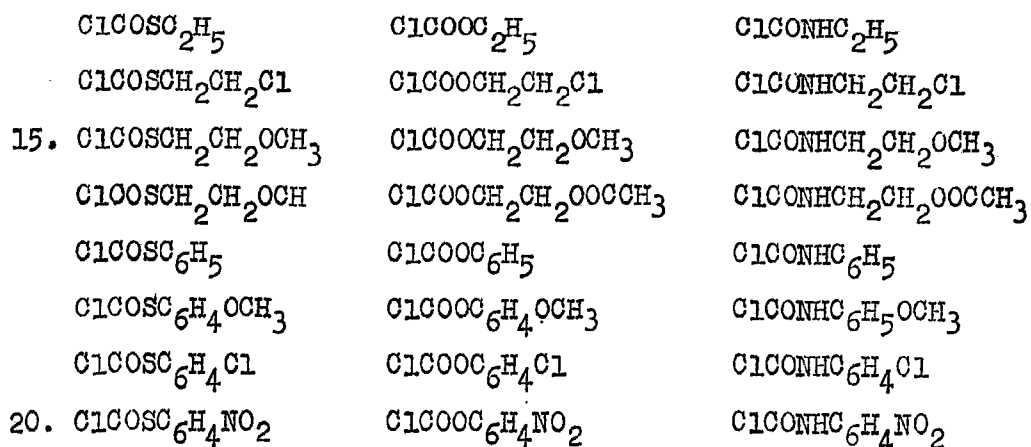
En concepto de haluros de ácido sulfónico apropiados para la reacción conforme a este invento cabe señalar:  
el cloruro de ácido bencensulfónico,  
el cloruro de ácido o- y p-toluensulfónico,



- el cloruro de ácido 2,4- 2,5- o 3,5-dimetil-bencensulfónico,  
el cloruro de ácido 3,4,5- o 2,4,6-trimetilbencensulfónico,  
el cloruro de ácido tetralin-7-sulfónico,  
el cloruro de ácido p-nitrobencensulfónico,  
5. el cloruro de ácido 2-metil-5-cloro-bencensulfónico,  
el cloruro de ácido 5-metil-tiofen-2-sulfónico y  
el sulfocloruro de metano.

En lugar de los cloruros, pueden en ocasiones emplearse también los fluoruros, los bromuros o los yoduros de los ácidos.

En calidad de derivados reactivos de ácido carbónico entran en cuenta, por ejemplo :



Otros agentes de acilación son los isocianatos de alquilo y de arilo, lo mismo que los isocianatos heterocíclicos, como, por ejemplo :

el isocianato de metilo,  
25. el isocianato de etilo,  
el isocianato de n-propilo,  
el isocianato de n-butilo,  
el isocianato de octilo,  
el isocianato de acetato de metilo,



- el isocianato de butilo,
- el isocianato de ciclóhexilo,
- el isocianato de fenilo,
- el isocianato de p-tolilo,
- 5. el isocianato de o-, m- y p- clorofenilo,
- el isocianato de m- y p-nitrofenilo,
- el isocianato de 2,5-diclororofenilo,
- el isocianato de o- y p-metoxilo,
- el isocianato de 2-naftilo,
- 10. el isocianato de 2-bifenilo,
- el 2-isocianato-tetrahidropirano,
- el isocianato de tetrahidrofurfurilo,
- la 3-isocianato-piridina,
- el isocianato de 2-furilo,
- 15. el 3-isocianato-N-etilcarbazol
- y preferentemente los isocianatos de heterociclos sulfuro -  
sos, como
- el 2-carbometoxi-3-isocianato-tiofeno,
- el 2-isocianato-3-ciano-tiofeno,
- 20. el 2-isocianato-3-carbometoxi-4-metil-tiofeno,
- la amida de ácido 2-isocianato-5-metil-tiofen-3-carboxí-  
lico,
- el 2-isocianato-3-carbometoxi-3,4-dimetil-tiofeno,
- el 2-isocianato-3-carboetoxi-3,4-tetrametilen-tiofeno y
- 25. el 3-isocianato-sulfolano;
- lo mismo que los isotiocianatos de la fórmula
- $Z-N=C=S$  ,
- como
- el isotiocianato de etilo,



el isotiocianato de n-butilo y  
el isotiocianato de fenilo.

5. Los nuevos colorantes azoicos de la fórmula I constituyen sustancias amarillas, anaranjadas, rojas hasta pardas, cristalinas y de difícil solubilidad en agua. Mediante recristalización en disolventes orgánicos, se los puede obtener con pureza analítica, pero tal purificación es por lo general superflua cuando se los utiliza para teñir.

10. Los nuevos colorantes, sus mezclas entre sí y sus mezclas con otros colorantes azoicos se prestan de manera excelente para teñir y estampar cuero, lana, seda y, sobre todo, fibras sintéticas, como por ejemplo fibras de acrílo o acrilonitrilo, de poliacrilonitrilo o de polímeros mixtos a base de acrilonitrilo y otros compuestos vinílicos,  
15. como ésteres acrílicos, acrilamidas, vinilpiridina, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, o de polímeros mixtos a base de dicianoetileno y acetato de vinilo, y asimismo de polímeros mixtos en bloque de acrilonitrilo, fibras de poliuretanos, fibras de polipropileno (como triacetato y  
20. 2 1/2-cetato de celulosa), y en particular fibras de poliamidas (como nylon-6, nylon-6,6 o nylon-12) y de poliésteres aromáticos (como los de ácido tereftálico y etilenglicol o 1,4-dimetilciclohexano) y polímeros mixtos de ácido tereftálico e isoftálico y etilenglicol.

25. Para la tinción en baños acuosos, los colorantes insolubles en agua se emplean convenientemente en forma finamente dividida y se tiñe con adición de dispersantes (como lejía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos) o de una combinación de diversos humectantes y



- dispersantes. Por lo general resulta conveniente convertir los colorantes que se han de emplear, antes de la tinción, en un preparado tintóreo que contenga un dispersante y el colorante finamente dividido, de tal modo que al diluir con agua el preparado colorante se origine una dispersión fina.
5. Tales preparados colorantes pueden obtenerse de manera conocida; por ejemplo, mediante molturación del colorante en forma seca o húmeda y con adición o no de dispersantes durante el proceso de molienda.
10. Para lograr tinturas más intensas sobre las fibras de tereftalato de polietileno, resulta conveniente añadir al baño tintóreo un agente de imbibición o también efectuar la operación tintórea bajo presión, a temperaturas superiores a 100°C (por ejemplo, a 120°C). En concepto de agente de imbibición son aptos los ácidos carboxílicos aromáticos (por ejemplo, el ácido salicílico), los fenoles (como por ejemplo, el o- o p-oxidifenilo) y los compuestos halogenados aromáticos (como el o-diclorobenceno o el difenilo).
15. Para la termofijación del colorante, el tejido de poliéster fulardeado se somete, de conveniencia después de secado previo (por ejemplo, en una corriente de aire caliente), a calentamiento a temperaturas superiores a 100°C (por ejemplo, entre 180 y 210°C).
20. Las tinturas que se obtienen por el procedimiento aquí expuesto pueden someterse a un tratamiento ulterior; por ejemplo, mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

En lugar de aplicarse por impregnación, los colo



- rantes que aquí 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 que son usuales en la estampación
5. (como humectantes y espesantes), contiene el colorante finamente disperso.

Por el procedimiento aquí expuesto se obtienen tinturas y estampados vigorosos, de buenas propiedades de solidez.

10. 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 polvos, gránulos o recortes, como solución lista para hilar o en estado fundido,
15. 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,
20. prensado o extrusión, formando fibras, hilos, monofilamentos, películas, etc.

- En los ejemplos que siguen, mientras no se hagan constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.
- 25.

#### Ejemplo 1

Se diazoan 17,3 g de 1-amino-2-cloro-4-nitro-beneno, en ácido clorhídrico diluido, con una cantidad de solución acuosa de nitrito sódico que corresponde a 6,9 g de

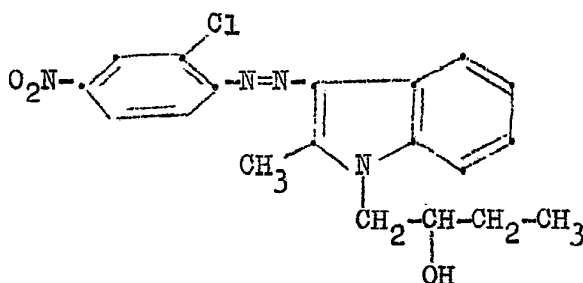


nitrito sódico.

La solución de diazonio resultante se instila, a 0-5°C, en una emulsión de 20,3 g de 1-(2-hidroxi-butil)-2-metilindol en 250 cc de agua y 25 cc de tinalgal Na. Se

- 5. agita durante 16 horas la solución de copulación y a continuación se filtra para separar el colorante precipitado, de la fórmula

10.



15.

Se lava el colorante con agua hasta neutralidad y se le seca en vacío a temperatura de 60 a 70°C.

20.

Esta mezcla (después de la molturación con la sal sódica de un producto de condensación de ácido naftalín-2-sulfónico con formaldehído) tiñe, en dispersión acuosa y en presencia de o-fenilfenolato sódico como agente de imbibición, las fibras de tereftalato de polietilenglicol con tonos anaranjados brillantes, de muy buenas propiedades de solidez a la luz, al lavado, al frote y a la sublimación. El 1-(2-hidroxi-butil)-2-metilindol empleado en este ejemplo como componente de copulación se obtiene calentando a temperatura de 60 a 80°C 2-metilindol junto con óxido de 1,2-butileno en dimetilformamida, con adición de cantidades catalíticas de hidróxido potásico.

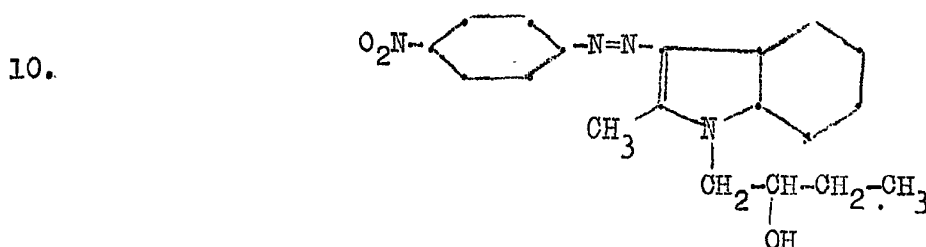
25.

Ejemplo 2

Se diazoan 13,8 g de 1-amino-4-nitrobenceno, en



5. ácido clorhídrico diluído, con una cantidad de solución acuosa de nitrito sódico que corresponde a 6,9 g de nitrito sódico. La solución de diazonio resultante se instila, a temperatura de 0 a 5°C, en una emulsión de 20,3 g de 1-(2-hidroxi-butyl)-2-metilindol en 250 cc de agua y 25 cc de Tinegal Na. Se agita la solución de copulación durante 16 horas y se filtra para separar el colorante precipitado, de la fórmula



15. Se lava éste con agua y se le seca en vacío a temperatura de 50 a 60° .

Este colorante tinte, en dispersión acuosa fina, las fibras de tereftalato de polietilenglicol, por ejemplo Crimplene <sup>(R)</sup>, en matices puros de amarillo dorado.

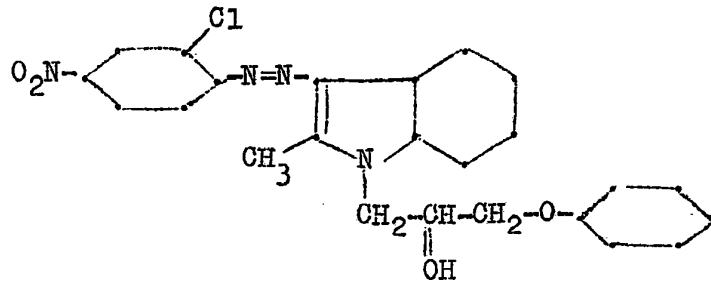
20. La preparación del componente de copulación se efectúa tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.

### Ejemplo 3

25. Se diazoan 17,3 g de 1-amino-2-cloro-4-nitro-benceno, en ácido clorhídrico diluído, con una cantidad de solución acuosa de nitrito sódico que corresponde a 6,9 g de nitrito sódico. La solución de diazonio resultante se instila, a temperatura de 0 a 5°C, en una solución de 28,1 g de 1-(2-hidroxi-3-fenoxipropil)-2-metil-indol en 300 cc de ácido acético glacial y 50 cc de agua, con lo cual se segre



ga el colorante de la fórmula



5.

10. Se separa éste por filtración, se le lava con agua y se le seca en vacío a temperatura de 60 a 70°C. Después de la molituración con sulfonato de lignina, este colorante tinte, en dispersión acuosa, las fibras de tereftalato de polietilenglicol con matices anaranjados muy puros. Las tinturas tienen buena solidez a la luz y a la sublimación.

15. El 1-(2-hidroxi-3-fenoxipropil)-2-metilindol empleado como componente de copulación en este ejemplo se obtiene calentando a temperatura de 60 a 80°C, 2-metilindol junto con óxido de 1-fenoxipropileno-2,3 en dimetilformamida, con adición de hidróxido potásico.

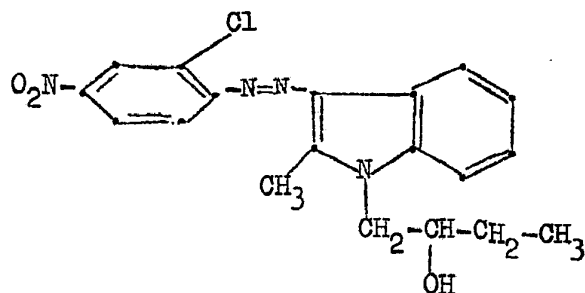
20. Ejemplo 4

Se diazoan de la manera ordinaria 17,3 g de 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno en ácido clorhídrico diluido. Por otro lado, se emulsionan 24,5 g de 1-(2-acetoxi-butil)-2-metilindol en 250 cc de agua y 25 cc de Tinegal Na. Luego se instala despacio y a temperatura de 0 a 5°C la solución de diazonio, con lo cual se precipita el colorante de la fórmula

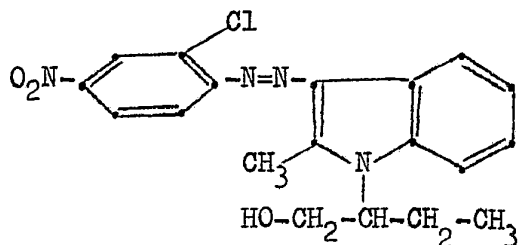




5.



10.



15.

Se le separa por filtración, se la lava neutramente con agua y se le seca a temperatura de 60 a 70°C en vacío. Esta mezcla, en dispersión acuosa, tinte las fibras de tereftalato de polietilenglicol con matices anaranjados puros. Las tinturas resultantes tienen muy buena solidez al frote, a la <sup>luz</sup> y a la sublimación.

20.

La mezcla de un 65% de 1-(2-hidroxibutil)-2-metilindol y 35% de 1-(1-hidroximetilpropil)-2-metilindol empleada en este ejemplo como componente de copulación se obtiene calentando a temperaturas de 80 a 90°C 2-metilindol junto con ácido de 1,2-butileno en sulfóxido de dimetilo, con adición de cantidad catalítica de hidróxido potásico.

25.

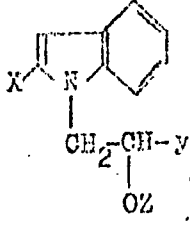

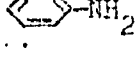
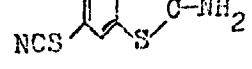
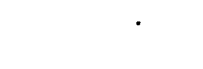
Si en los Ejemplos 1 a 4 anteriores se reemplaza el componente diazoico por la cantidad correspondiente de uno de los componentes diazoicos reseñados en la columna II de la tabla que sigue y se copula, en las condiciones que se han descrito en los ejemplos anteriores, con cantidades correspondientes de uno de los componentes de copulación reseñados en la columna III, se obtienen colorantes que dan sobre las fibras de tereftalato de polietilenglicol tinturas de propiedades igualmente

30.

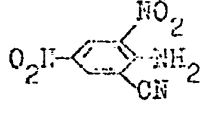
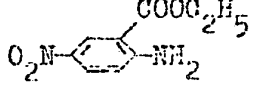
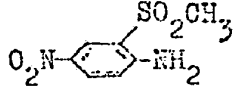










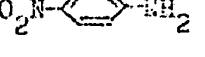

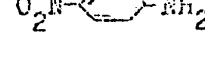
buenas y cuyos matices se indican en la última columna de la tabla.



TABLA

I	II	III			IV
Ej. Nº	Componente diazoico				Matiz sobre las fibras de tereftalato de poli-etilenglicol
		X	y	Z	
5.					
6		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	anaranjado rojizo
10.	7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	pardo amarillo
8		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	amarillo
15.	9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	amarillo rojizo
20.	10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	amarillo dorado
11		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	amarillo
25.	12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	pardo rojizo
13		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	id.



I	II	III			IV
		X	Y	Z	
5.	14 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	rojo
	15 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	pardo amarillo
	16 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	escarlata
10.	17 		CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	anaranjado amarillento
	18 		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	id,
15.	19 		CH <sub>3</sub>	H	amarillo rojizo
	20 		H	H	id.
20.	21 		CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	anaranjado
	22 		CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	id.
25.	23 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	H	amarillo
	24 id.	id.	CH <sub>3</sub>	H	id.



I	II	III			IV	
		X	Y	Z		
5.	25	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(N)cc1</chem>	CH <sub>3</sub>	H	H	amarillo
	26	id.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	amarillo rojizo
10.	27	id.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	id.
	28	<chem>O=[N+]([O-])c1cc(Cl)c(N)cc1</chem>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	anaranjado
15.	29	id.	CH <sub>3</sub>	H	COCH <sub>3</sub>	id.
	30	id.	<chem>c1ccccc1</chem>	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	anaranjado rojizo
20.	31	id.	<chem>c1ccccc1</chem>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	id.
	32	id.	CH <sub>3</sub>	H	H	anaranjado
25.	33	id.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	id.
	34	id.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	id.
30.	35	id.	<chem>c1ccccc1</chem>	H	H	anaranja- do rojizo
	36	id.	<chem>c1ccccc1</chem>	CH <sub>3</sub>	H	id.



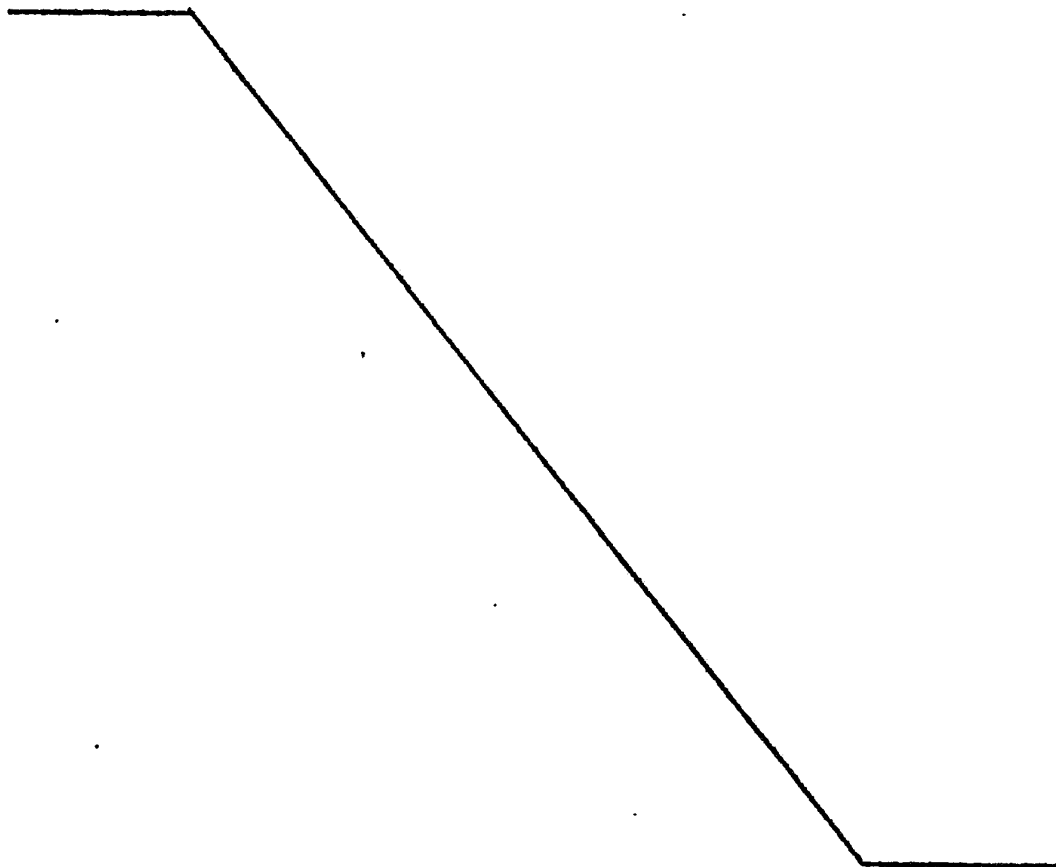
i	II	III			IV	
		X	Y	Z		
5.	37			CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	anaranjado rojizo
	38	id.		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	id.
10.	39		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	id.
	40	id.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	id.
15.	41	id.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	id.
	42	id.	CH <sub>3</sub>	H	H	id.
20.	43	id.		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	escarlata amarillento
	44	id.		CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	id.
25.	45	id.		CH <sub>3</sub>	H	id.
	46	id.		H	H	id.
30.	47	id.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	anaranjado rojizo
	48	id.		CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	escarlata



I	II	III			IV	
		X	Y	Z		
5.	49		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	anaranjado
	50	id.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	id.
10.	51	id.		CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	id.
	52		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	H	amarillo
15.	53	id.		CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	H	amarillo rojizo
	54	id.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -O-	H	amarillo dorado
20.	55		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	H	anaranjado
	56	id.		CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	H	anaranjado
25.	57	id.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -O-	H	id.
	58		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	H	anaranjado rojizo
30.	59	id.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -O-	H	id.
	60			CH <sub>2</sub> -O-	H	amarillo



I	II	III			IV
		X	y	Z	
61.	<chem>(CH3)2NO2S-c1ccc(N)cc1</chem>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	amarillo
5. 62	<chem>C#N-c1ccc(N)cc1C#N</chem>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	anaranjado
63	<chem>(CH3)2NSO2-c1cc(Cl)cc(N)c1</chem>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	amarillo
10. 64	<chem>(CH3)2N-SO2-c1cc(Cl)c(N)c(Cl)c1</chem>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	id.





Ejemplos (Tabla 2)

I	II	III			IV
		X	Y	Z	
5.	65	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	anaranjado
	66 id.	id.	id.	-COCH <sub>3</sub>	id.
	67 id.	id.	id.	COCH <sub>2</sub> Cl	id.
	68 id.	id.	id.	COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	id.
10.	69	id.	id.	H	amarillo rojizo
	70 id.	id.	id.	CO-	id.
15.	71 id.		id.	COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	id.
	72	CH <sub>3</sub>	id.	H	amarillo
20.	73 id.	id.	id.	COCH <sub>3</sub>	id.
	74	id.	id.	H	id.
	75 id.	id.	id.	CO-	id.
	76 id.	id.	id.	COCH <sub>3</sub>	id.
25.	77 id.		id.	COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	id.
	78	CH <sub>3</sub>	id.	H	id.
	79 id.	id.	id.	COCH <sub>3</sub>	id.
	80 id.		id.	COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	id.



I	II	III			IV		
		X	Y	Z			
5.	81		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	H	amarillo	
	82	id.	id.	id.	COCH <sub>2</sub> Cl	id.	
	83	id.		id.	id.	COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	id.
	84		CH <sub>3</sub>	id.	H	id.	anaranjado
10.	85	id.	id.	id.	COCH <sub>3</sub>	id.	
	86	id.	id.	id.	COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	id.	
	87		id.	id.	H	id.	amarillo rojizo
15.	88	id.	id.	id.	COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	id.	
	89		id.	id.	H	id.	anaranjado
	90	id.	id.	id.	COH	id.	
20.	91	id.		id.	H	id.	
	92		CH <sub>3</sub>	id.	H	id.	
	93	id.	id.	id.	COCH <sub>3</sub>	id.	
25.	94	id.		id.	H	id.	
	95		CH <sub>3</sub>	id.	H	id.	violeta
30.	96	id.			COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	violeta	



Ejemplo 97

5. Se muele en húmedo con 2 partes de una solución acuosa al 50% de la sal sódica del ácido dinaftilmetandisulfónico 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 1, y se seca.

10. Se agita este preparado colorante con 40 partes de una solución acuosa al 10% de la sal sódica del ácido N-pentil-mu-heptadecil-bencimidazoldisulfónico y se añaden 4 partes de una solución de ácido acético al 40%. Mediante dilución con agua se prepara con esto un baño tintóreo de 4000 partes.

15. En este baño, a 50°, se introducen 100 partes de un tejido de fibra de poliéster, limpio, se aumenta la temperatura en media hora hasta 120-130° y se tinte durante una hora a esta temperatura, en recipiente cerrado. A continuación se aclara bien. Se obtiene una tintura anaranjada brillante, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

Ejemplo 98

20. 20 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 2 se muelen con 140 partes de agua que contienen 40 partes de ácido dinaftilmetandisulfónico sódico.

25. Con 200 partes del preparado colorante anterior, 100 partes de carboximetilcelulosa (solución acuosa al 4%) y 700 partes de agua se prepara un baño de fulardeo, agitando dicho preparado colorante, por medio de un agitador rápido, en el espesamiento previamente diluido y ajustando la mezcla a continuación a pH 6 con ácido acético al 80%. En este baño se fulardea con un efecto de expresión del 60% un tejido de fi-



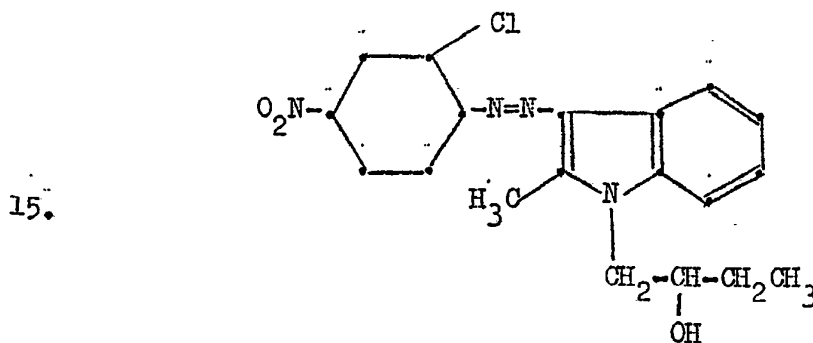
5. bras de poliéster, a 30º, y luego se le seca a temperatura de 70 a 80º. A continuación se calienta el tejido a 210º durante 60 segundos, en el bastidor, y luego se le lava en caliente y se le aclara bien con agua fría. Se obtiene un tejido teñido de amarillo dorado, con buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 99

Estampación sobre tejido de poliéster

Se mezclan

10. 25 partes del colorante finamente molido de la fórmula



20. 550 partes de espesamiento acuoso al 8% de harina de pepitas de algarroba, modificadas,  
 550 partes de una solución al 10% de la sal sódica del ácido m-nitrobencensulfónico y  
 10 partes de una mezcla de oleato potásico y aceite de pino

25. Y se completa con agua hasta 1000 partes.

Por medio de un agitador rápido, se agita la mezcla hasta la dispersión completa del colorante y a continuación se estampa con esta pasta tereftalato de polietileno. Después de la estampación, se seca el



5. tejido, se le vaporiza durante 20 minutos a 1,5 atmósferas, se le aclara durante 10 minutos con agua fría, se le enjabona dos veces en caliente con adición de un poco de hidrosulfito, se le aclara otra vez en frío y se le seca. Se obtiene una tinctura anaranjada sólida:

EJEMPLO 100

Tinción de fibras de poliéster en baño de disolvente orgánico

10. A la temperatura del ambiente y con una relación de líquido de 1:10 se introducen 10 g de género de punto de tereftalato de polietilenglicol en un baño tintóreo que se ha obtenido dispersando en 98 cc de tetracloroetileno 2 g de un preparado colorante constituido por 0,1 g del colorante según el Ejemplo 16, 0,04 g
15. de Antaron V 216 (polivinilpirrolidona de peso molecular 7 000 aproximadamente) y 1,86 g de aceite de parafina.

20. Mientras se remueve constantemente el género para teñir, se calienta el baño tintóreo a 121° y se le mantiene durante 30 minutos al punto de ebullición del tetracloroetileno.

25. Después del enfriamiento, se enjuaga a 80° con tetracloroetileno que contiene 0,25 % de triamida de ácido hexametilfosfórico, se enjuaga otra vez con tetracloroetileno calentado a 80° y a continuación se seca.

Se obtiene una tinctura rojoescarlata de colorido intenso y superficie igualada, con excelentes propiedades de solidez a la luz, a la sublimación, a la mojadura y al frote.



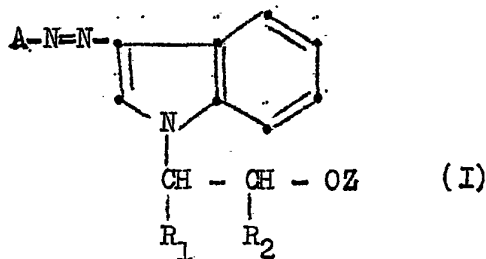
## N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas n.ºs. 17929/71 del 9.12.71 y 15108/72 del 16.10.72.

5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos de difícil solubilidad en agua, y desprovistos de grupos hidrosolubilizantes que disocian ácido en agua, de la fórmula

10.



15.

en la que

A significa un componente diazoico de la serie aromática o heterocíclica;

Y significa un átomo de hidrógeno o un radical orgánico;

20.

Z significa hidrógeno o un radical orgánico, y de los símbolos

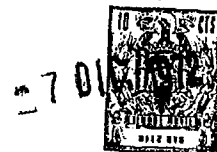
$R_1$  y  $R_2$  un símbolo R significa hidrógeno y el otro significa un radical orgánico,

caracterizado por copularse el compuesto diazónico de una amina de la fórmula II

25.

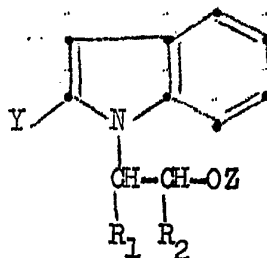


en la que



A tiene el mismo significado que se le ha atribuido en la fórmula (I), con un componente de copulación de la fórmula (III)

5.



10.

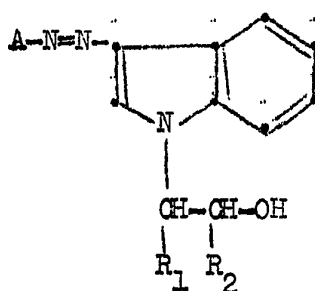
en la que

$R_1$ ,  $R_2$ , Y y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes en la fórmula (I), para formar un compuesto azoico de la fórmula (I).

15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en una variante del mismo, cuando en la fórmula I Z designa un radical acílico, se hace reacción un colorante azoico de la fórmula (VII)

20.



25.

en la que

A, Y,  $R_1$  y  $R_2$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la reivindicación 1, con un compuesto que introduzca el radical acílico Z.



3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, especialmente, se parte de componentes de copulación, según la fórmula III, en que Y significa un grupo alquilo o un radical fenilo.
5. 4. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque, más especialmente, se parte de componentes de copulación, según la fórmula III, en que  $R_1$  significa un átomo de hidrógeno y  $R_2$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.
10. 5. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque particularmente Z, en el citado componente de copulación de fórmula III, significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilcarbonilo.
15. 6. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos de difícil solubilidad en agua.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 46 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 de Diciembre de 1972

p.a.

p.p. JAIME ISERN

Firmado JOSÉ F. NIETO