



417.482

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 ACUO SOLUBLES", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a colorantes de dispersión intermediarios acuosolubles, a su preparación y a su utilización para teñir y estampar material orgánico sintético hidrófobo, en especial material de poliéster.

5. El material orgánico sintético hidrófobo, en especial el material de poliéster ya se sabe que se tiñe con colorantes de dispersión, como se describen por ejemplo en el "Colour Index". Se trata de compuestos orgánicos tintóreos, que están exentos de grupos acuosolubles, como grupos de ácido sulfónico o de amonio, y solo son solubles
- 10.

POOR
QUALITY



ligeramente en agua y se extienden sobre el material en una fase molecular dispersa y disuelta. Los colorantes de dispersión deben para este objeto molerse muy finamente antes del proceso de teñido verdadero y estabilizarse mediante adición de grandes dosis de dispersantes en el baño de teñido acuoso. Durante el teñido el colorante no está presente en solución sino como dispersión.

5.

Para ello existen en la práctica hasta hoy grandes dificultades, ya que estas dispersiones de colorante a menudo no son estables por lo que el colorante se separa por cristalización lo que conduce a menudo a tinciones desiguales. En especial, en la tintorería a temperatura elevada se hace perceptible una estabilidad insuficiente a la dispersión por fenómenos de filtración en material denso, sobre bobinas cruzadas y en la tintorería del algodón. Además, los dispersantes en grandes aparatos de teñido pueden conducir a formación de espuma y ya que la mayoría son tóxicos representan una gran carga para el agua residual. En el teñido de tejidos mixtos se da en especial dificultades, ya que los colorantes acuosolubles se colorean a menudo difícilmente con los dispersantes de los colorantes de dispersión.

10.

15.

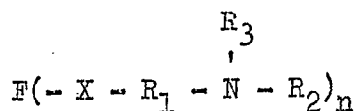
20.

Ahora se ha encontrado, que estas dificultades pueden eludirse al teñir material orgánico sintético, hidrófobo, en una solución débilmente ácida, neutra o alcalina de colorantes de dispersión acuosolubles intermediarios de acuerdo con la invención, que contienen un grupo desdoblable bajo las condiciones de teñido, que lleva por lo menos un grupo acuosoluble.

25.



El objeto de la invención son por consiguiente colorantes de la fórmula



5. en la que

F significa un colorante de la serie de dispersión,

n es 1 ó 2,

X es un grupo atractor de electrones,

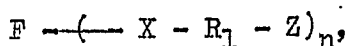
10. R₁ es un grupo de etileno eventualmente sustituido y

R₂ y R₃ son radicales de alquilo diferentes entre sí, que llevan juntos por lo menos un grupo acuoso soluble y eventualmente todavía otros sustituyentes no acuoso solubles, y

15.

R₃ puede ser además un átomo de hidrógeno.

Los nuevos colorantes se obtienen al hacer reaccionar (a) los colorantes de la fórmula

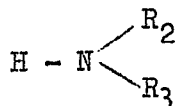


20. en la que

R₁, F y X tienen la misma significación anterior y

Z significa un grupo de acilo lábil de un ácido fuerte, como el ácido sulfúrico o en especial un hidrácido,

25. con n moles de la amina de la fórmula



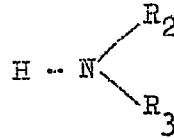
en la que

R₂ y R₃ tienen la misma significación anterior,



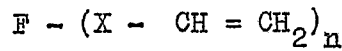
y con ello se eliminan n moles de ácido H - Z, o

(b) mediante adición de n moles de la amina de la fórmula



5.

en el doble enlace activado en el colorante de la fórmula

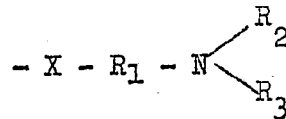


en la que

n, X y F tienen el mismo significado que antes, o

10.

(c) al copular el compuesto de diazonio de un compuesto diazoico con un componente de copulación, en donde por lo menos uno de los componentes contiene el radical de la fórmula



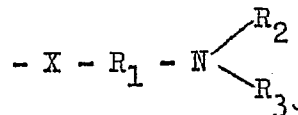
15.

en la que

X, R₁, R₂ y R₃ tienen el mismo significado que antes, o

20.

(d) por condensación de los componentes, mediante cuya combinación se origina el colorante, y que en total contienen por lo menos un grupo de la fórmula

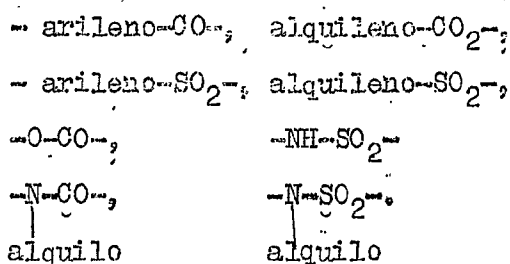


25.

En calidad de radicales X pueden entrar en consideración grupos monovalentes, electropositivos con Sigma de Hammet positiva para valores de más de + 0,10, de preferencia de por lo menos + 0,30. Tales grupos son por ejemplo los grupos de las fórmulas



5.

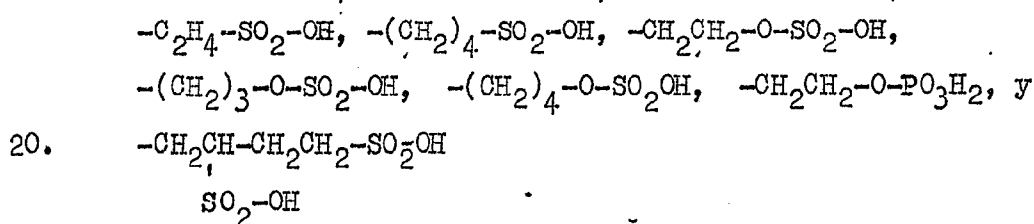


y -SO₂- o -CO₂-, simples, en donde se encadena el grupo R₁ en la forma escrita a la derecha de cada una de las fórmulas.

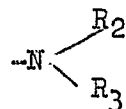
10. R₁ es un grupo de etileno que posee eventualmente substituyentes que no se disocian en agua, en especial un radical de 1,2-propileno o etileno.

15. R₂ y R₃ son grupos de alquilo diferentes entre sí, con 1 a 8 átomos de carbono, en especial de 1 a 4 átomos de carbono, que muestran juntos por lo menos un grupo acuoso soluble, como los grupos -SO₃H, -OSO₃H, -OPO₃H₂.

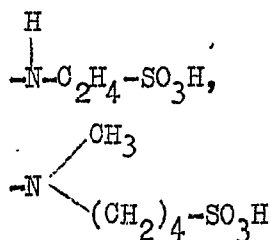
Pueden entrar en consideración, por ejemplo los grupos de las fórmulas

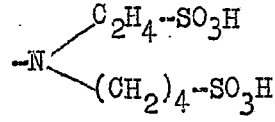
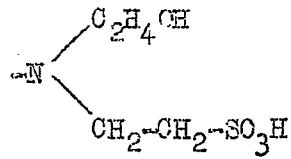


Radicales de la fórmula

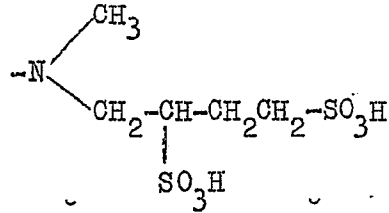


25. son por ejemplo los de las fórmulas siguientes

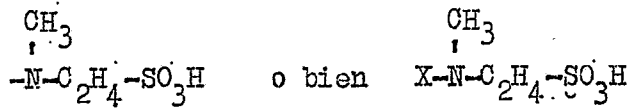




5.



10. y sobre todo los grupos de la fórmula



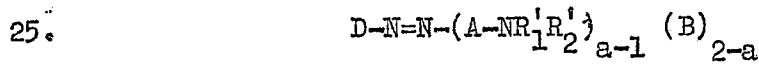
Los colorantes de dispersión F pueden pertenecer a cualquier clase de colorantes. Entre ellos se trata por

15. ejemplo de colorantes monoazoicos o poliazoicos conteniendo eventualmente metal, en donde también pueden citarse los colorantes de formazan, los colorantes de antraquinona, los colorantes nitro, metínicos, estirílicos, de naftoperinona y quinoftalona.

20. Son ventajosos los colorantes azoicos y de antraquinona exentos de metal.

Colorantes azoicos.-

A los colorantes en especial ventajosos pertenecen los colorantes azoicos de la fórmula



en la que

- D es el radical de un componente diazoico,
- A es un radical de arileno, en especial un radi-



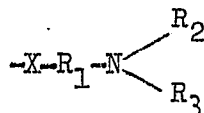
cal de 1,4-fenilenc eventualmente substituído,

a es 1 ó 2,

R_1' y R_2' son, cada uno, un grupo de alquilo eventualmente substituído, y

5. B es el radical de un componente de copulación, por ejemplo un fenol, un enol, un aminopirazol, una cianopiridona o una pirazolona, en donde por lo menos uno de los radicales D, A, R_1' , R_2' y B contienen un grupo de la fórmula

10.

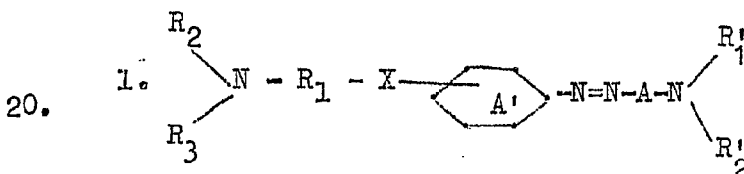


donde

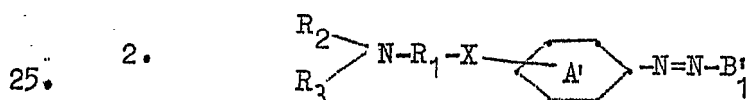
X, R_1 , R_2 y R_3 tienen la misma significación que anteriormente.

15.

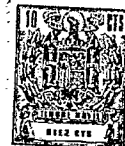
A estos colorantes pertenecen los colorantes que solo contienen un grupo de la fórmula $-X-R_1-NR_2R_3$, de las fórmulas



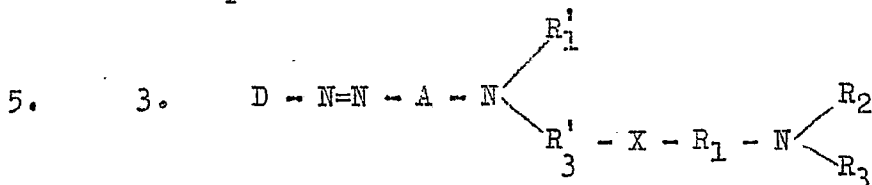
en la que el anillo A' puede contener todavía otros grupos no acuosolubles,



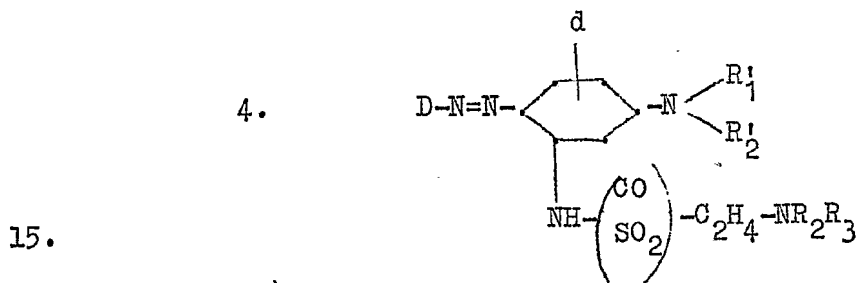
en la que B_1' es un radical de un componente de copulación de la serie del fenol, enol, aminopirazol, pirazolona o cianopiridona, y el anillo aromático A' puede contener co-



no substituyentes todavía otros grupos de alquilo inferior o alcoxilo, átomos de halógeno, grupos de nitro, ciano, de alquilsulfonilo inferior o de sulfamida,

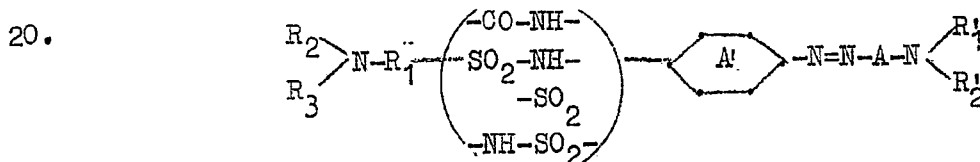


10. en la que R_1^1 es de nuevo un grupo de alquileo eventualmente substituído, y R_3^1 es un grupo de alquileo eventualmente interrumpido mediante heteroátomos, en especial átomos de oxígeno,



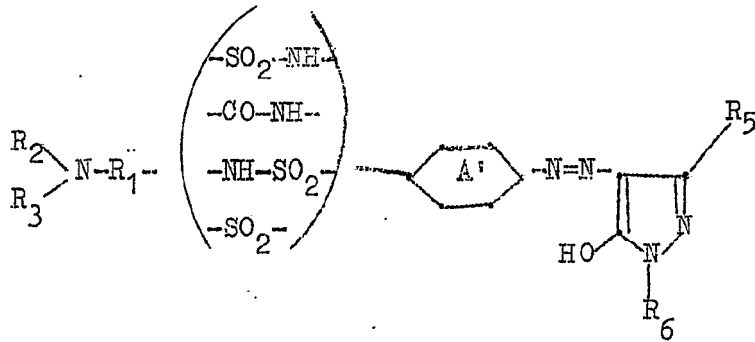
en la que d tiene la significación abajo indicada.

A los colorantes relacionados bajo el número 1 pertenecen, por ejemplo los de la fórmula

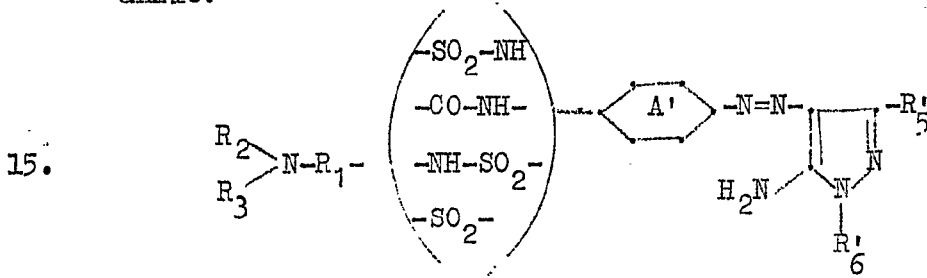


25. en la que el anillo A' puede estar ulteriormente substituído, y A, A', R_1 , R_2 , R_1^1 , R_2^1 tienen el mismo significado que antes.

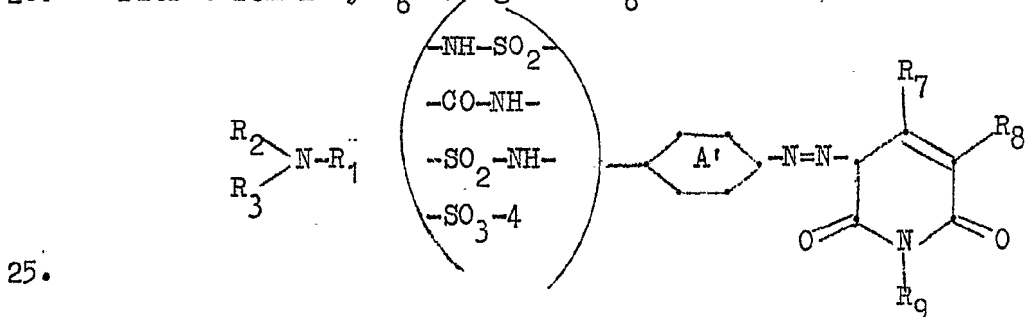
A los colorantes relacionados bajo el número 2 pertenecen por ejemplo los de las fórmulas



10. en la que R_5 es un grupo de alquilo o alcoxilo inferior, un grupo de fenilo, un grupo de alcoxicarbonilo inferior o un grupo de aminocarbonilo eventualmente alquilado inferiormente y R_6 es un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo o de arilo eventualmente sustituido o un radical de sulfonamilo.



20. donde R_5' es un grupo de alquilo inferior, alcoxilo inferior o fenilo y R_6' es igual a R_6 .

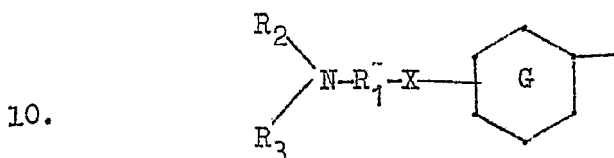


donde R_9 es un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo o un grupo de arilo, R_8 es un grupo de acilo, un grupo de aminocarbonilo sustituido, de preferencia alquilado, o de pre-



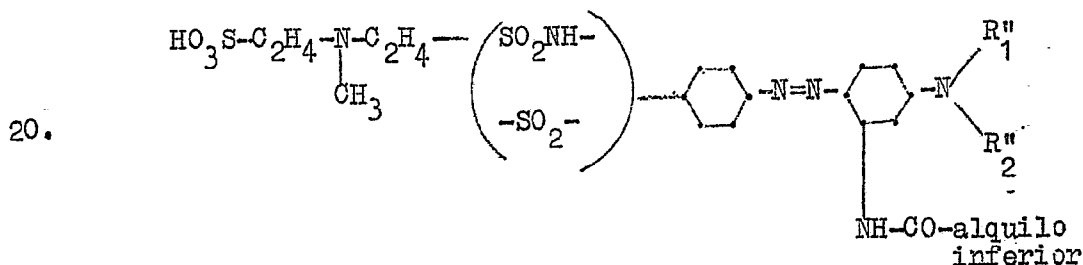
5. ferencia un grupo ciano, R_7 es un grupo de alquilo o de ari-
lo eventualmente substituido, por ejemplo, un radical de fe-
nilo substituido con átomos de cloro o bromo, grupos de me-
tilo, etilo, metoxilo, etoxilo, nitro, hidroxilo, trifluor-
metilo, aciloxilo o acilamino.

Además son ventajosos los colorantes en los cua-
les el componente diazoico corresponde a la fórmula

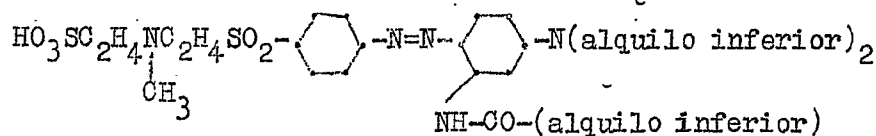


15. en la que el anillo G puede estar substituido mediante gru-
pos inferiores de alquilo, alcoxilo o alcoxicarbonilo, áto-
mos de cloro y de bromo, grupos de alquilsulfonilo:inferio-
res, grupos nitro o ciano.

Subgrupos ventajosos de colorantes son los de la
fórmula



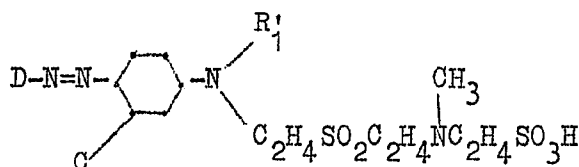
25. en la que R_1'' y R_2'' son iguales o diferentes entre sí y re-
presentan grupos de alquilo inferior, feniletilo, bencilo,
cianoetilo, hidroxialquilo inferior, alquilo inferior-oxi-
carbonilalquilo inferior o cianoetoxietilo, en especial
los de la fórmula



5.

además los colorantes de la fórmula

10.



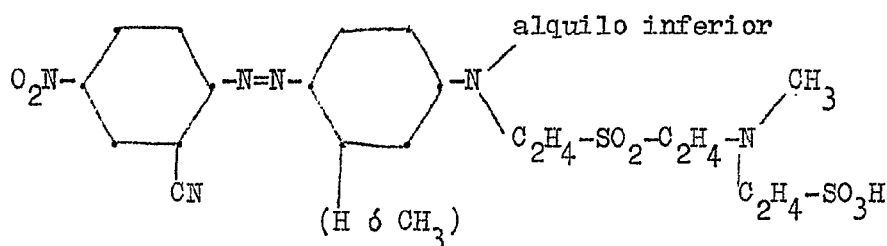
15.

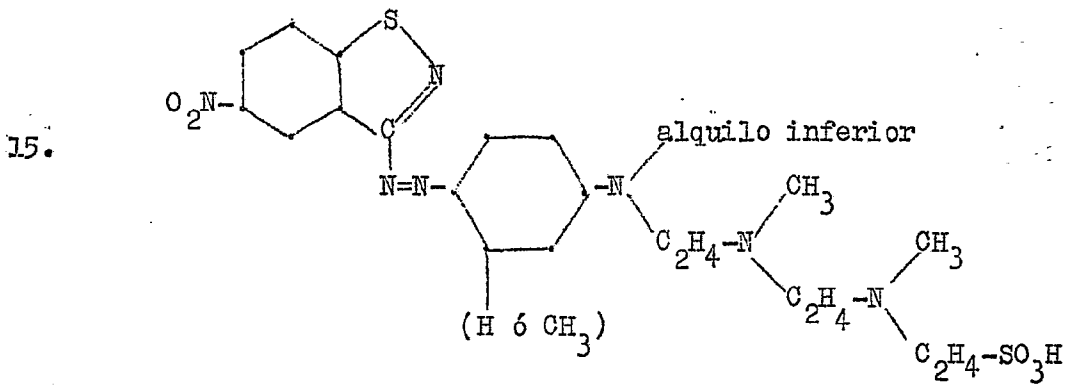
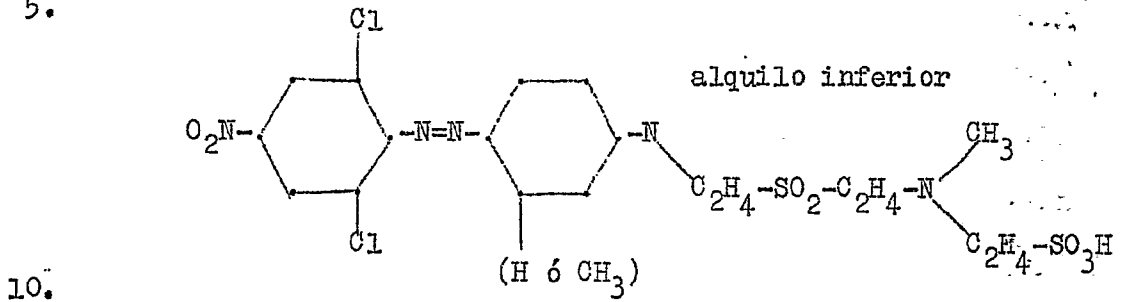
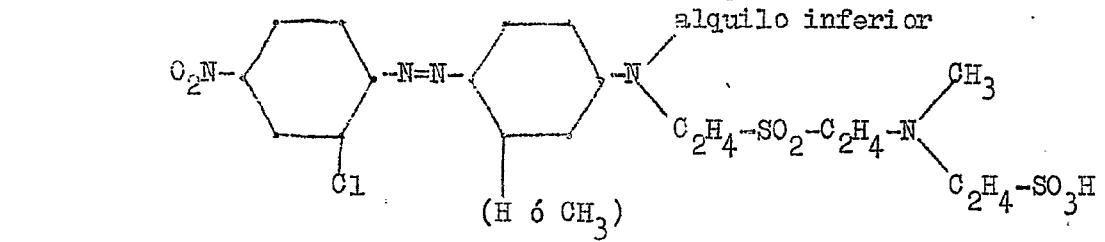
donde c significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo acilamino de un ácido monocarboxílico inferior, y R'₁ tiene el mismo significado que antes, así como c es un grupo de alquilo inferior, insustituido, y R'₁ es de preferencia un grupo de fenetilo, bencilo, cianoetilo, cianoetoxietilo, hidroxialquilo inferior o alquilo inferior-carboniloxialquilo inferior, pero especialmente ventajoso es un grupo de alquilo inferior.

20.

A estos pertenecen los grupos de colorantes de las fórmulas

25.

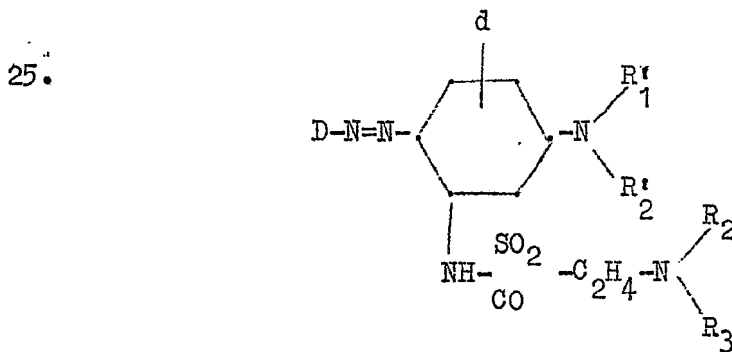




20.

que naturalmente también pueden mostrar otros radicales diazoicos D como los indicados anteriormente.

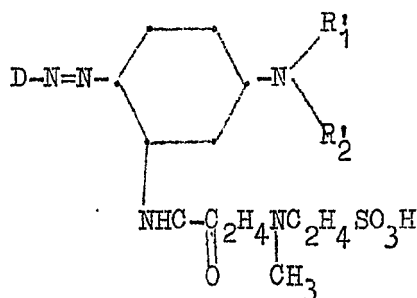
De los colorantes de la fórmula



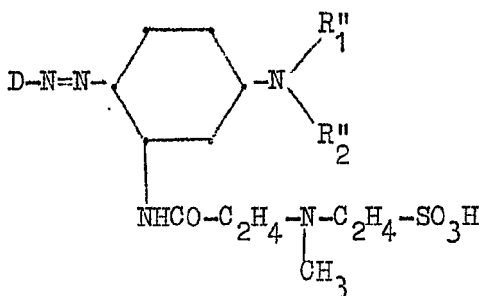


donde d es un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alquilo inferior, alcoxilo inferior, alquilo inferior-mercapto, fenilo, fenoxilo, fenilmercapto o alcoxilo inferior-carbonilo, son especialmente valiosos los de las fórmulas

5.

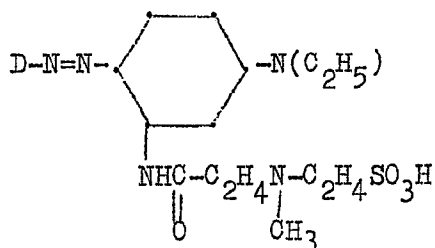


10.



15.

20. donde R''_1 y R''_2 tienen el mismo significado que antes, y



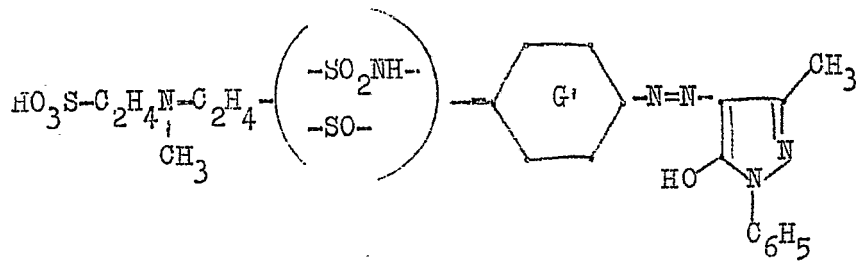
25.

en los últimos casos D es ventajosamente un radical de 2-cloronitrofenilo o 2-cianonitrofenilo.

Entre los colorantes que contienen un radical de pirazol se citan en especial los de las fórmulas

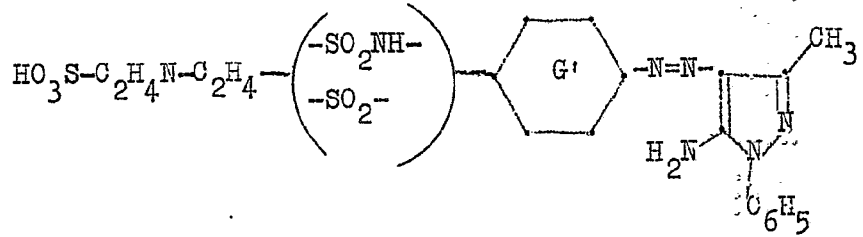


5.



y

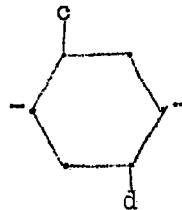
10.



en donde G' está de preferencia insustituido.

El grupo A es en los colorantes del grupo 3 de preferencia el radical de la fórmula

15.



20.

donde c y d son átomos de hidrógeno, átomos de cloro, grupos de alquilo inferior, como grupos de metilo, etilo, grupos de alcoxilo inferior, como grupos de metoxilo, etoxilo, feniltio, fenoxilo, o grupos de alcóxicarbonilo inferior. Son grupos de alquilo inferior, alcoxilo inferior, alcóxicarbonilo inferior, etc., cuando no se indique de otra forma, grupos insustituidos con 1 a 5 átomos de carbono; esto vale también a continuación.

25.

El grupo c está enlazado de preferencia en posición orto al grupo azoico y puede significar adicionalmente los grupos arriba citados asimismo un átomo de bromo, un

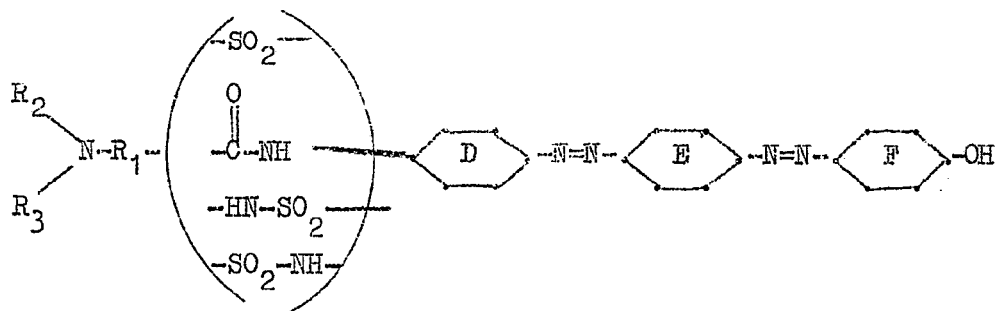


grupo de trifluorometilo, y un grupo acilamino alquilado, de preferencia metilado eventualmente en el átomo de nitrógeno, en el que el radical de alquilo es el radical de un ácido monocarboxílico orgánico, de un ácido monosulfónico orgánico, como el ácido metansulfónico, etansulfónico o p-toluensulfónico, o el radical de un ácido carbámico o de un monoéster de ácido carbónico, como por ejemplo un radical de alcóxicarbonilo inferior, fenóxicarbonilo, alquilo-inferior-aminocarbonilo o fenilaminocarbonilo.

10. Los grupos R_1' y R_2' pueden ser átomos de hidrógeno o grupos de alquilo inferiores es decir que contienen de 1 a 4, de preferencia 2 a 4 átomos de carbono, como grupos de metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, que pueden estar interrumpidos mediante átomos de oxígeno y/o substituidos en forma usual. Como substituyentes pueden entrar en consideración: átomos de halógeno, de preferencia átomos de fluor, cloro o bromo, grupos de alcóxilo inferior, alquilo inferior-carboniloxilo, alquilo inferior-carbonilamino, benzóiloxilo, benzóilamino, ciano, hidroxilo, alquilo inferior-sulfoniloxilo, fenilsulfoniloxilo, toluensulfoniloxilo, alquilo inferior-sulfonilo, alcóxilo inferior-carboniloxilo, alquilo inferior-aminocarboniloxilo, fenóxicarboniloxilo, fenilaminocarboniloxilo, y grupos de las fórmulas
- 15.
- 20.

- 25.
- $$\begin{aligned} & -O-CO-R_1-XR_2R_3 \\ & -NH-CO-R_1-XR_2R_3 \\ & -SO_2-R_1-XR_2R_3 \end{aligned}$$

Entre los colorantes azoicos se citan también los colorantes disazoicos, que ventajosamente corresponden a la fórmula



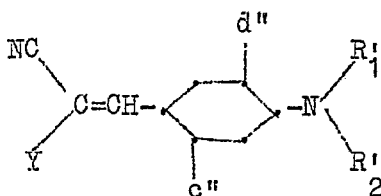
5.

donde el anillo D puede llevar todavía halógeno o grupos de alquilo, los anillos E y F pueden llevar grupos de alquilo y/o alcoxilo y el anillo E también puede llevar un grupo nitro.

10. Colorantes de estirilo.-

Los colorantes de estirilo ventajosos son los de la fórmula

15.

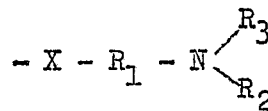


20.

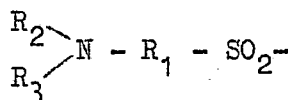
donde c'' y d'' son iguales o diferentes entre sí y representan átomos de hidrógeno, grupos de alquilo o de alcoxilo inferiores, átomos de cloro o de bromo, R'_1 y R'_2 tienen el mismo significado que antes e Y es un grupo ciano, carbalcoxilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo o de carbonamida eventualmente alquilado inferiormente, donde el radical R'_1 contiene un grupo de la fórmula:

25.

o Y representa un grupo



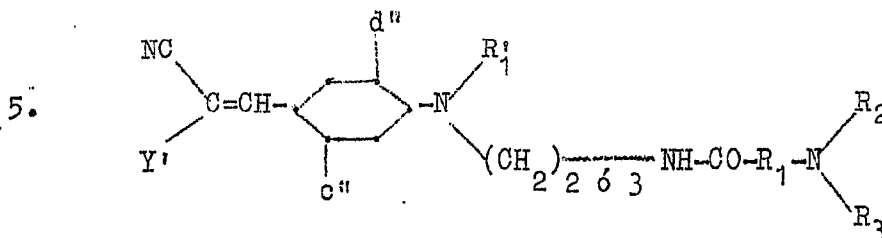
de la fórmula:



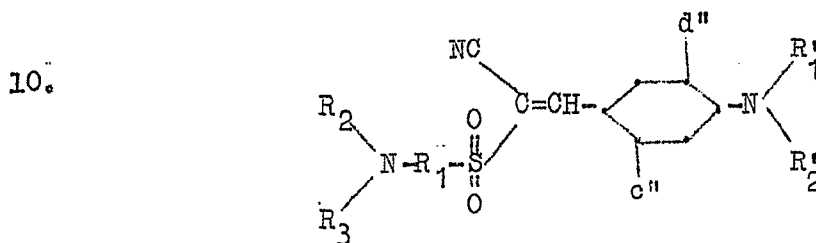
Ejemplos de tales colorantes de estirilo, que con-



tienen un grupo de la fórmula $-R_1-NR_2-R_3$; son los de las fórmulas



y

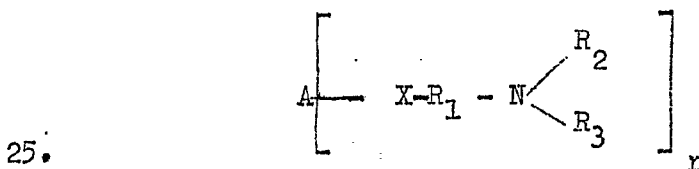


donde

15. Y' es un radical ciano, de arilsulfonilo, de carboxamida o carbalcoxilo eventualmente alquilado inferiormente y los símbolos c'' , d'' , R_1 , R_2 , R_3 , R'_1 y R'_2 tienen el mismo significado que antes.

Colorantes antraquinoides.-

20. Los colorantes según la invención de la serie de la antraquinona son por ejemplo derivados de antraquinona de la fórmula

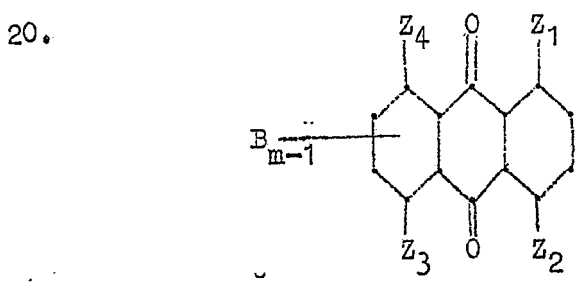


donde n es un número entero de 1 a 2, de preferencia 1; X , R_1 , R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes y A significa un radical antraquinoides con de 3 a 5 anillos condensados, que contiene o varios otros substituyentes, como por



- ejemplo átomos de halógeno, como flúor, cloro o bromo, grupos de hidroxilo, grupos de alcoxilo, grupos amino, grupos acilamino, grupos alquilamino con 1 a 3 átomos de carbono, grupos aciloxilo, radicales de arilo eventualmente substituidos, radicales heterocíclicos eventualmente substituidos, grupos arilamino, en donde el radical de arilo es de preferencia un grupo de fenilo, que puede estar substituido mediante uno o varios átomos de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo, grupos de alquilo o grupos de fenilsulfonilo eventualmente substituidos o radicales de feniltioéter eventualmente substituidos, así como grupos nitro, ciano, de éster de ácido carboxílico o grupos de acetilo.
- Ejemplos de radicales de antraquinona tetracíclicos son la 1,9-isotiozolantrona, la 1,9-antrapirimidina o la 1,9-pirazolantrona. En los radicales de alquilo se trata de preferencia de radicales de alquilo inferiores que pueden contener hasta 6 átomos de carbono.

Colorantes de antraquinona ventajosos son por ejemplo los de la fórmula

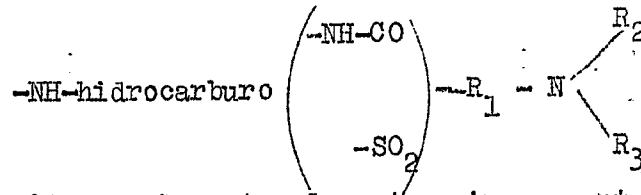


25. en la que B significa un átomo de halógeno, en especial un átomo de bromo o de cloro, o un grupo de alquilo o de alcoxilo, en especial metilo o metoxilo, M significa 1 ó 2 y Z₁, Z₂, Z₃ y Z₄ significan, cada uno, un átomo de hidrógeno, un grupo de amino o de hidroxilo eventualmente subs-



tituido mediante un radical de alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo o heterocíclico, un grupo nitro o un grupo amino o de hidroxilo substituido mediante un radical de ácido orgánico, en donde uno de los símbolos Z_1 , Z_2 , Z_3 o Z_4 contiene un grupo de la fórmula

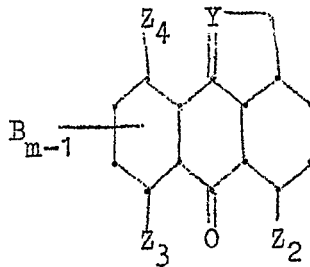
5.



Otros colorantes de antraquinona ventajosos son

10.

por ejemplo los de la fórmula

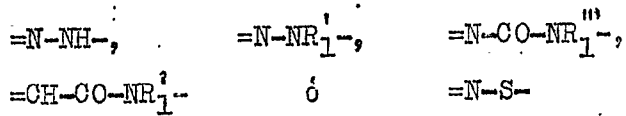


15.

en la que

Z_2 , Z_3 , Z_4 , B y m tienen la misma significación anterior e Y es un radical de las fórmulas

20.

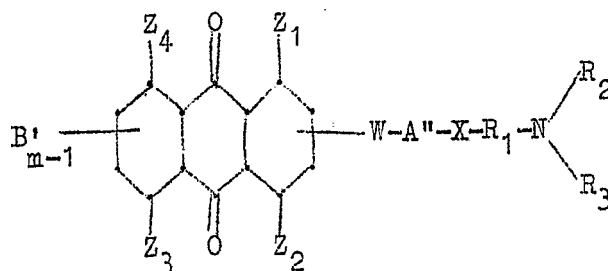


donde $R_1^{\prime\prime}$ tiene la misma significación anterior, sin embargo de preferencia es un grupo de metilo.

Otros colorantes de antraquinona ventajosos son

25.

por ejemplo los de la fórmula





en la que

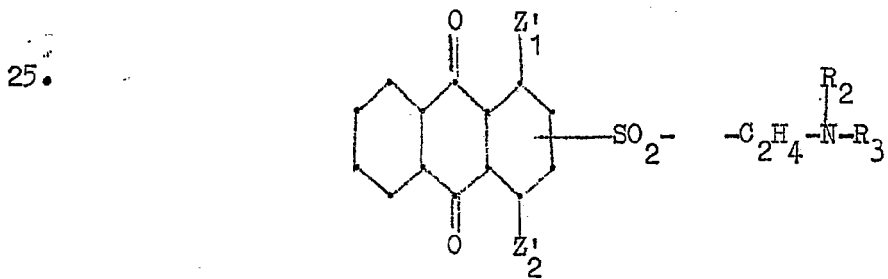
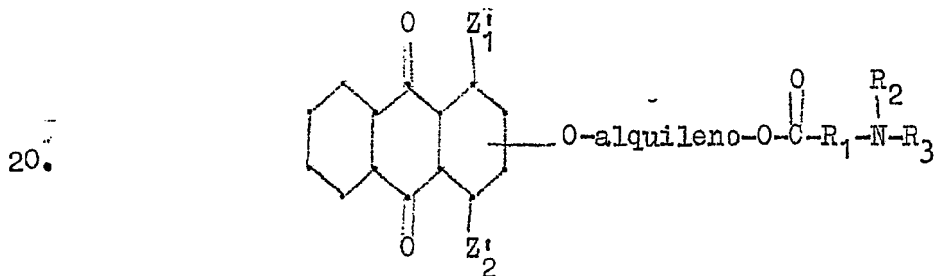
$Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, B, X, Y, R_2$ y R_3 tienen la misma significación anterior,

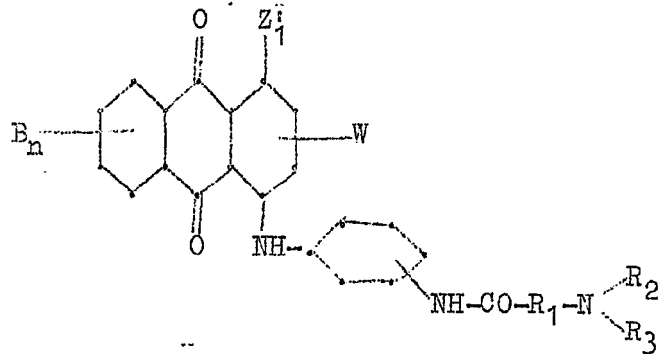
5. A'' es un radical alifático, aralifático, aromático o heterocíclico interrumpido o substituido eventualmente mediante heteroátomos y

W es un enlace directo, un grupo de sulfonilo, sulfoniloxilo o sulfonilamino o tiene la misma significación que para X .

10. De estos colorantes es en especial de interés el subgrupo, en el que el símbolo W es un enlace directo, el símbolo B es un átomo de cloro o de bromo y el grupo A'' es un radical de p-fenileno, que puede llevar además grupos de alcoxilo, hidroxilo, fenoxilo o aciloxilo.

15. Colorantes especialmente ventajosos son los de las fórmulas



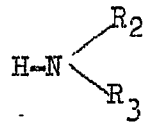


5.

donde Z_1 y Z_2 significan grupos de hidroxilo o grupos de amino eventualmente substituidos con grupos de alquilo o arilo, W significa un átomo de hidrógeno, un grupo de ciano, carbalcoxilo o carbonamido o un átomo de halógeno, y B, n, R_1 , R_2 y R_3 tienen la misma significación anterior.

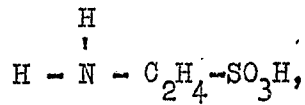
10.

Aminas apropiadas de la fórmula

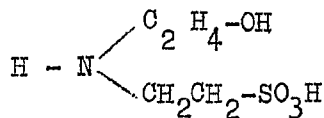
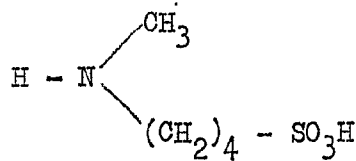


que son apropiadas para la preparación de los colorantes según la invención de acuerdo con las variantes (a) o (b), tienen por ejemplo las fórmulas siguientes :

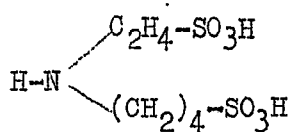
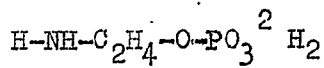
15.

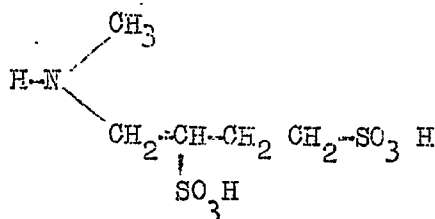


20.



25.





y sobre todo la amina de la fórmula

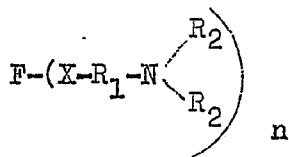


Los cationes que se utilizan para la neutralización de la carga negativa teniendo los radicales R_2 o R_3 , en especial los cationes que no reducen la solubilidad de la serie de los metales alcalinos, no son indicados en su mayoría por su sencillez.

10.

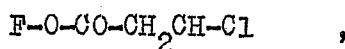
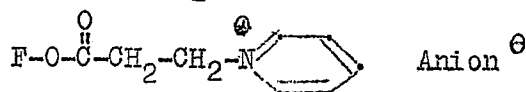
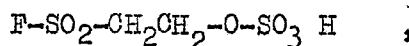
Los productos de partida de la fórmula $F-(X-R_1-Z)_n$ para la preparación de los colorantes de dispersión acuosolubles según la invención de la fórmula

15.

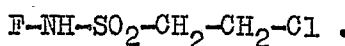
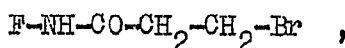
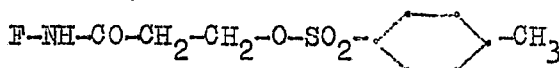


según el tipo de reacción (a) son por ejemplo los siguientes :

20.



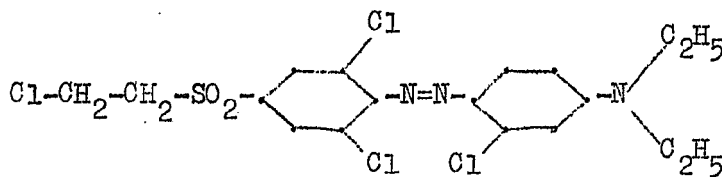
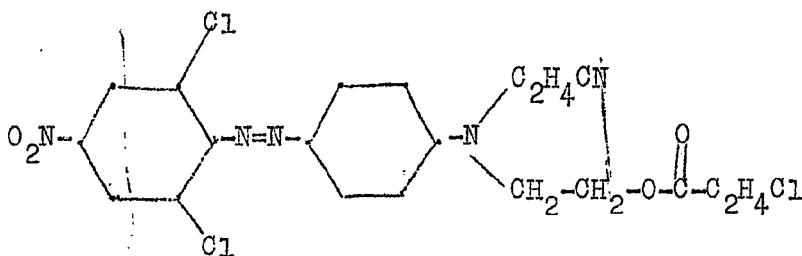
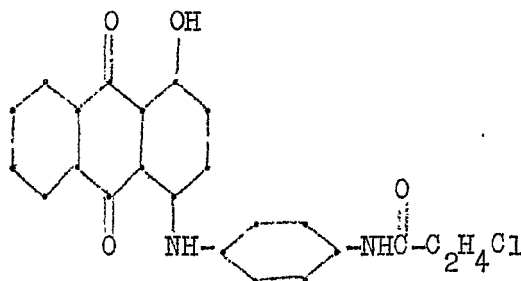
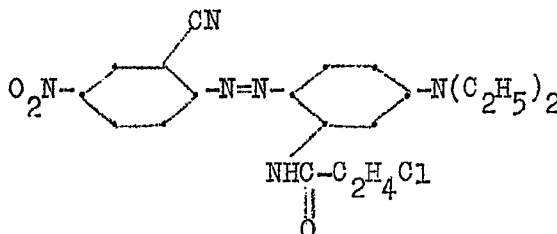
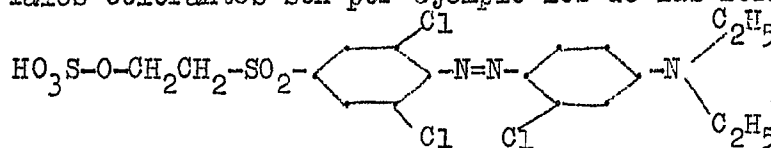
25.

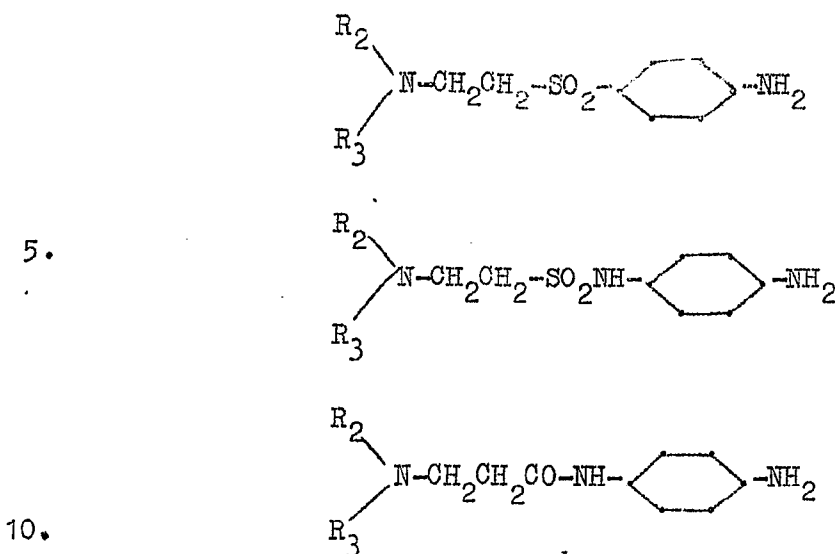




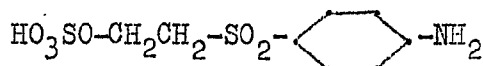
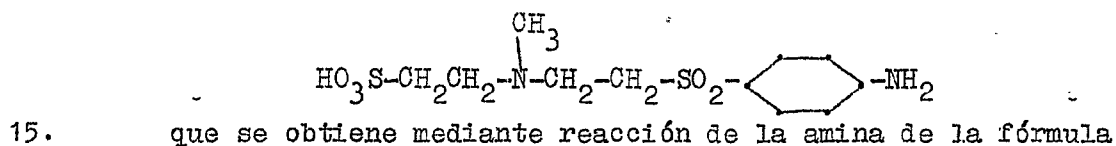
Se obtienen tales materias de partida por ejemplo al sulfatar colorantes con el radical $-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ en forma de por si conocida con ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico u oleum o al hacer reaccionar colorantes de dispersión que contienen grupos amino o de hidroxilo con cloruro de ácido beta-halocarboxílico o beta-halosulfónico.

Tales colorantes son por ejemplo los de las fórmulas:





Un ejemplo de uno de tales componentes diazoicos es la amina de la fórmula



con N-metiltaurina; los otros componentes diazoicos pueden obtenerse en forma análoga.

20. Como ejemplos de compuestos diazoicos aromáticos sin radical de la fórmula $-X-R_1-N \begin{array}{l} R_2 \\ \diagdown \\ R_3 \end{array}$ se citan los de la serie de la naftalina y en especial del benceno. Como substituyentes del anillo bencénico se citan sobre todo: átomos de halógeno, en especial cloro y bromo, grupos nitro, ciano, tiociano, trifluorometilo, alquilo, alcoxilo, ariloxilo, alquilmercapto, arilmercapto, alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, alcoxycarboniloxilo, ariloxycarboniloxilo, alcoxisulfonilo, aminosulfoniloxilo, de amida de ácido carboxílico, acilo y acilamino, así como fenilazo, en donde el núcleo fe-

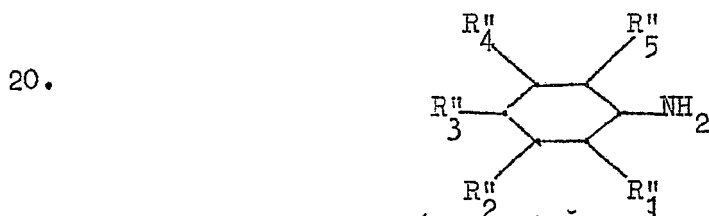
25.



nílico puede estar substituído con cloro, grupos nitro, alquilo y alcoxilo.

5. Como "alquilo" y "alcoxilo" son aquí de entender radicales de peso molecular inferior con de 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia metilo y metoxilo, como "acilo" es de comprender radicales de ácidos carboxílicos, sulfínicos y sulfónicos alifáticos y aromáticos, en especial radicales de benzoilo (eventualmente substituído en el núcleo bencénico), radicales de bencensulfonilo y bencilsulfonilo, así como radicales de ácidos alquilsulfónicos y ácidos carboxílicos alifáticos que contienen a lo sumo 4 átomos de carbono. Los grupos de amida de ácido sulfónico y de ácido carboxílico, así como los radicales de aminosulfoniloxilo pueden llevar en el nitrógeno uno o dos grupos de alquilo, que pueden estar ligados asimismo a un anillo.
- 10.
- 15.

Tales aminobencenos pueden estar substituídos por ejemplo según el esquema de fórmula siguiente:



- R₁ es hidrógeno, bromo, un grupo tiociano, de alcoxisulfonilo, alcoxycarbonilo, hidroxilo, alquilmecapto, arilmecapto, alcoxycarboniloxilo, aminosulfoniloxilo, acilamino o de preferencia cloro, un grupo nitro, ciano, de acilo, sulfonamida, amida de ácido carboxílico, alcoxilo o ariloxilo.
- 25.

R₂ es bromo, un grupo de amida de ácido carboxí-



lico, un grupo de alcoxicarbonilo o de preferencia hidrógeno.

5. R''_3 es hidrógeno, bromo, cloro, un grupo tiociano, de alcoxicarbonilo, alcoxilo, ariloxilo o acilamino o de preferencia un grupo nitro, ciano, de acilo, sulfonamida, amida de ácido carboxílico, trifluorometilo o fenilazo, en donde el núcleo de fenilo puede a su vez estar substituído con alquilo, alcoxilo, nitro y cloro.

10. R''_4 es bromo, un grupo nitro, ciano, tiociano, de acilo de amida de ácido carboxílico, alcoxilo, ariloxilo o acilamino, cloro, un grupo de sulfonamida, alcoxicarbonilo, trifluorometilo o alquilo, o de preferencia hidrógeno.

15. R''_5 es en especial hidrógeno, cloro o bromo, un grupo nitro, ciano, tiociano, de acilo, alcoxicarbonilo, trifluorometilo o alquilo.

En calidad de "acilo", "alquilo" y "alcoxilo" es aquí de comprender lo mismo que se ha citado antes.

Ejemplo de tales radicales de acilo son:

20. Radicales de benzoilo, 4-clorobenzoilo, 4-metilbenzoilo, bencensulfonilo, acetilo, propionilo, cloroacetilo o metilsulfonilo.

25. Además es de observar que nunca se deben encontrar usualmente en posición orto dos aceptores de electrones fuertes, es decir substituyentes atractores de electrones, como grupos nitro o de acilo. Por el contrario ello es posible en átomos de halógeno, grupos ciano y de alcoxicarbonilo. En posición orto a los aceptores de electrones fuertes se encuentran de preferencia grupos de hidroxilo, alcoxilo, alquilo o átomos de halógeno.



Dentro de la serie de los componentes diazoicos empleables de la serie bencénica se citan por ejemplo los siguientes:

- anilina,
- 5. 1-amino-3-clorobenceno,
1-amino-4-clorobenceno,
1-amino-4-bromobenceno,
1-amino-2-metilbenceno,
1-amino-3-metilbenceno,
- 10. 1-amino-4-metilbenceno,
1-amino-2-nitrobenceno,
1-amino-3-nitrobenceno,
1-amino-4-nitrobenceno,
1-amino-4-cianobenceno,
- 15. 1-aminobencen-3-metilsulfona,
1-aminobencen-4-metilsulfona,
1-amino-2-clorobencen-4-metilsulfona,
1-amino-2,5-dicianobenceno,
1-amino-4-carboetoxibenceno,
- 20. 1-amino-2,4-diclorobenceno,
1-amino-2,5-diclorobenceno,
1-amino-2,4-dibromobenceno,
1-amino-2-metil-4-clorobenceno,
1-amino-2-metil-6-clorobenceno,
- 25. 1-amino-2-trifluormetil-4-clorobenceno,
1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
1-amino-2-metansulfonil-4-clorobenceno,
1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,



- 1-amino-2-fenoxi-4-nitrobenceno,
1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno,
5. 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,
1-amino-2,4-dinitrobenceno,
1-amino-2,4-dicianobenceno,
1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,
1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
10. dimetilamida de ácido 1-amino-2,5-diclorobencen-4-sulfónico,
fónico,
dimetilamida de ácido 1-amino-2,6-diclorobencen-4-sulfónico,
fónico,
dimetilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sulfónico,
15. 1-amino-2-ciano-4-nitro-6-clorobenceno,
amida de ácido 1-amino-2,6-dibromobencen-4-sulfónico,
1-amino-2,6-dician-4-nitrobenceno,
1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno,
1-amino-2,4-dinitro-6-bromobenceno,
20. 1-amino-2,4-diciano-6-bromobenceno,
1-amino-2,4,6-triclorobenceno,
1-amino-2,4,6-tribromobenceno,
amida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
amida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
25. N-metilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
N-metilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
N-diethylamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
N-diethylamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
4-aminoazobenceno,



- 4-amino-2'-cloro-azobenceno,
- 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
- 1-amino-2-ciano-4-nitro-6-bromobenceno,
- 4-amino-2',4'-dicloro-azobenceno,
- 5. 4-amino-3'-cloro-azobenceno,
- 4-amino-2'-nitro-azobenceno,
- 1-amino-4-nitrobencen-2-metilsulfona,
- 4-amino-3-nitro-azobenceno,
- 3-amino-3'-nitro-azobenceno,
- 10. 4-amino-2-metil-azobenceno,
- 4-amino-4'-metoxi-azobenceno,
- 4-amino-3-nitro-2'-cloro-azobenceno,
- 4-amino-3-nitro-4'-cloro-azobenceno,
- 4-amino-3-nitro-2',4'-dicloro-azobenceno,
- 15. 4-amino-3-nitro-4'-metoxi-azobenceno,
- 4-aminodifenilo,
- éter 2-aminodifenílico y
- éter 4-aminodifenílico.

20. En calidad de componentes diazoicos pueden sin embargo también entrar en consideración aminas heterocíclicas diazocables cualesquiera, que no contengan sustituyentes ácidos acuosolubles. Estas aminas provienen de las series de tiazol, benzotiazol, naftotiazol, isotiazol, benzo isotiazol, imidazol, bencimidazol, tiadiazol, piridina, quinolina, indazol, selenazol, oxazol, oxidiazol, benzoxazol,
25. pirazol o triazol.

En calidad de substituyentes de estas aminas pueden entrar en consideración:

Grupos de fenilo y fenilazoicos, en donde los an

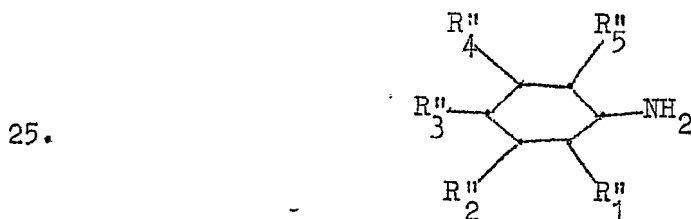


- llos de fenilo pueden contener todavía otros substituyentes como cloro, radicales nitro, de alquilo, alcoxilo y alquilmercapto en cada uno de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, en especial bromo y cloro, grupos de sulfamoilo, trifluorometilo, ciano, tiociano, nitro, aralquilo, en especial bencilo, cicloalquilo, en especial ciclohexilo, así como alquilo, alcoxilo, alquilmercapto, alquilsulfonilo, alcoxicarbonilo, alcanilo y N,N-dialquilsulfonamida, en especial los radicales con 1 a 4 átomos de carbono.
- 5.
10. Son ventajosas las aminas que muestran un anillo pentagonal heterocíclico con 2 ó 3 heteroátomos, sobre todo un átomo de hidrógeno y 1 ó 2 átomos de azufre, oxígeno o nitrógeno como heteroátomos, en especial asimismo las aminas de las series de tiazol, benzotiazol, isotiazol, benzoisotiazol o tiadiazol.
15. Substituyentes ventajosos de estas aminas son: halógeno, en especial cloro o bromo, radicales nitro, ciano, de trifluorometilo, alquilo y alcoxicarbonilo con en cada caso de 1 a 4 átomos de carbono, radicales de fenilo y los radicales de fenilo substituídos arriba citados. Ejemplos de tales componentes diazoicos heterocíclicos son:
- 20.
- 25.
- 2-aminotiazol,
 - 2-amino-5-nitrotiazol,
 - 2-amino-5-metilsulfonil-tiazol,
 - 2-amino-5-cianotiazol,
 - 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,
 - 2-amino-4-metiltiazol,
 - 2-amino-4-feniltiazol,
 - 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,



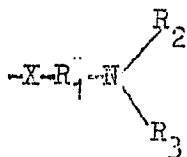
- 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,
- 2-aminopiridina,
- 3-aminoquinolina,
- 3-aminopirazol,
- 5. 3-amino-1-fenilpirazol,
- 3-aminoindazol,
- 3-amino-1,2,4-triazol,
- 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-pirazol,
- 2-aminobenzotiazol,
- 10. 2-amino-6-metilbenzotiazol,
- 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
- 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- 15. 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol,
- 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol,
- 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
- 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- 2-amino-4-fenil- ó bien 4-metil-1,3,5-tiadiazol,
- 20. 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol.

En especial son de citar los componentes diazoci-
cos de la fórmula



en la que

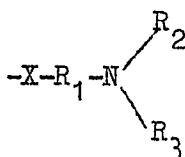
R_1, R_2, R_3, R_4 ó R_5 significan un radical de la fórmu-
la



y los otros radicales R" tienen la misma significación anterior.

5.

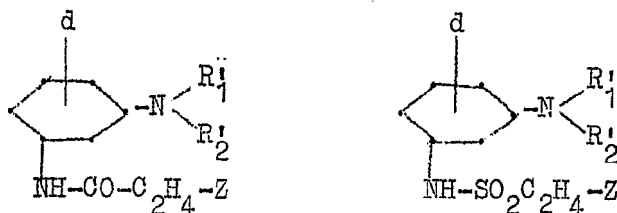
Componentes de copulación apropiados, que contienen uno o dos grupos de la fórmula



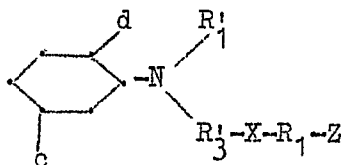
10.

se pueden obtener mediante reacción de un componente de copulación con un grupo de la fórmula $-X-R_1-Z$ y la amina de la fórmula $H-N \begin{matrix} / R_2 \\ \backslash R_3 \end{matrix}$. Ejemplos de tales productos de partida son por ejemplo los de las fórmulas

15.



20.

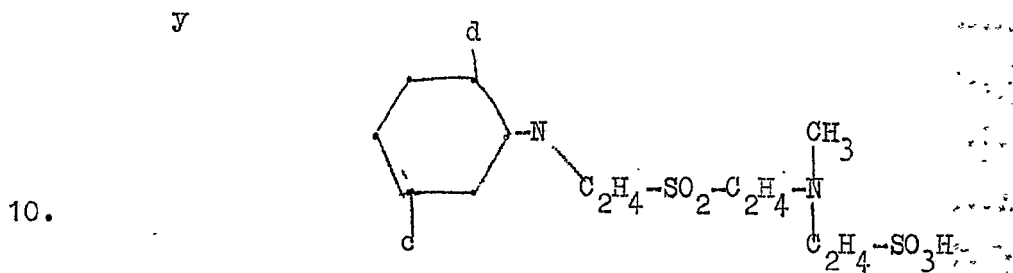
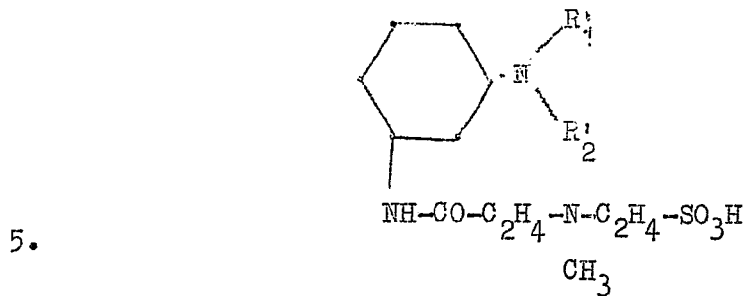


donde

c, d, R₁ⁱ, R₂ⁱ, R₃ⁱ, X, R₁ y Z tienen la misma significación anterior.

25.

Los componentes de copulación con el grupo $-R_1-NR_2R_3$ corresponden por ejemplo a las fórmulas



15. Tales componentes de copulación se pueden obtener por ejemplo al acilar componentes de copulación correspondientes, que muestran un grupo de hidroxilo o amino libre, con cloruro de ácido beta-bromopropiónico o de ácido beta-cloropropiónico. Tales componentes de copulación acilados son por ejemplo

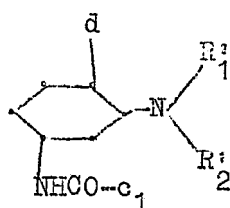
- N-beta-hidroxietyl-N-etyl-anilina,
- N-beta-aminopropil-N-etyl-anilina,
- 20. N-beta-hidroxietyl-N-cianoetyl-anilina,
- N,N-bis-beta-hidroxietyl-anilina,
- 3-acetamino-6-metoxi-N,N-bis-beta-hidroxietyl-anilina,
- 3-amino-N,N-dietyl-anilina,
- 3-amino-N,N-bis-beta,beta-acetoxietyl-anilina,
- 25. 3-amino-N,N-bis-beta,beta-cianoetyl-anilina,
- 1-beta-hidroxietyl-3-metilpirazolona-(5) y
- 1-beta-aminoetyl-3-metilpirazolona-(5).

Como componentes de copulación sin grupo de la fórmula



pueden entrar en consideración los componentes de copulación usuales de las series de anilina, fenol, enol o heterocíclicas.

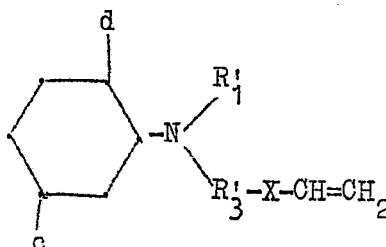
- Dentro de los componentes de copulación de la serie bencénica se citan además los fenoles, como m-cresol ó p-cresol, resorcina, 1-hidroxi-4-cianoetil-benceno, en especial los aminobencenos, por ejemplo anilina, 3-metilanilina, 2-metoxi-5-metilanilina, 3-acetilamino-1-aminobenceno, N-metilanilina, N-beta-hidroxietilanilina, N-beta-metoxietilanilina, N-beta-cianoetilanilina, N-beta-cloroetilanilina, dimetilanilina, dietilanilina, N-metil-N-(bencil- ó bien beta-feniletil)-anilina, N-n-butyl-N-beta-cloroetilanilina, N-(metil-, etil-, propil- ó bien butil)-N-beta-cianoetilanilina, N-metil-N-beta-hidroxietilanilina, N-
10. -etil-N-beta-cloroetilanilina, N-metil-N-beta-acetoxietilanilina, N-etil-N-beta-metoxietilanilina, N-beta-cianoetil-
15. -N-cloroetilanilina, N-beta-cianoetil-N-(acetoxi- ó bien benciloxietil)anilina, N,N-di-beta-hidroxietilanilina, N,N-di-beta-acetoxietilanilina, N-etil-N-2-hidroxi-3-cloro
20. propilanilina, N,N-di-beta-cianoetilanilina, N,N-di-beta-cianoetil-3-metilanilina, N-beta-cianoetil-N-beta-hidroxietil-3-cloroanilina, N,N-di-beta-cianoetil-3-metoxi-anilina, N,N-di-etil-3-acetilamino-anilina, N-etil-N-beta-cianoetil-3-acetilaminoanilina, N,N-di-beta-cianoetil-2-metoxi-5-
25. -acetilaminoanilina, N-metil-N-fenilacilanilina, N-beta-cianoetil-2-cloroanilina, N,N-dietil-3-trifluormetilanilina, N-etil-N-fenilanilina, difenilamina, N-metildifenilaminina, N-metil-4-etoxidifenilamina ó N-fenilmorfolina, además por ejemplo las aminas de la fórmula



5. en la que

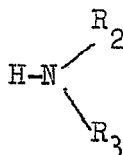
c₁ significa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo, cicloalquilo o alcoxilo eventualmente sustituido o un radical bencénico.

10. Otra posibilidad para los componentes de copulación previamente citados consiste en que se adiciona a compuestos vinílicos de la fórmula



15.

Las aminas de la fórmula



20.

lo que se efectúa ventajosamente en medio alcalino.

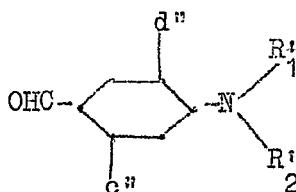
25. Dentro de la serie de los componentes de copulación de la serie de la naftalina se cita además de los naftoles, por ejemplo la 1-naftilamina ó 2-naftilamina, así como la 2-fenilaminonaftalina, 1-dimetilaminonaftalina ó la 2-etilaminonaftalina. Dentro de la serie de los componentes de copulación heterocíclicos se citan por ejemplo los indoles, como 2-metil-indol, 2,5-dimetilindol, 2,4-dimetil-7-metoxiindol, 2-fenil-5-etoxiindol, 2-metil-5-etoxiindol, N,beta-



- cianoetil-2-metil-indol, 2-metil-5-cloroindol, 2-metil-6-cloroindol, 1,2-dimetilindol, 1-metil-2-fenilindol, 2-metil-5-nitroindol, 2-metil-5-cianoindol, 2-metil-7-cloroindol, 2-metil-5-fluorindol, 2-metil-5-bromoindol, 2-metil-5,7-diclorindol ó 2-fenilindol, 1-cianoetil-2,6-dimetilindol, piridinas, como 3-ciano-2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, además pirazoles, como por ejemplo el 1-fenil-3-metil-5-aminopirazol ó 3-metil-pirazolona-5 ó la 1-fenil-3-metil-pirazolona-5, 1,3-dimetil-pirazolona-5, 1-butil-3-metilpirazolona-5, 1-oxietil-3-metil-pirazolona-5, 1-cianoetil-3-metil-pirazolona-5, 1-(o-clorofenil)-3-metil-pirazolona-5, 3-carbometoxipirazolona-5, quinolinas, como la 8-hidroxiquinolina, 1-metil-4-hidroxiquinolona-2, N-etil-3-oxi-7-metil- ó bien N, beta-cianoetil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina ó pirimidinas, como ácido barbitúrico, así como 1,3-indandiona, 1,8-naftindadiona, dimedon, anilida de ácido acetoacético, m-hidroxi-N,N-dietilanilina, 3-hidroxi-4'-metildifenilamina, éter hidroxiquinon-monometilico, acetil acetona, 5-hidroxi-benzotiazol y 1,2-difenil-pirazolin-3,5-diona.

- La copulación puede realizarse especialmente en forma de por sí conocida, de preferencia en medio ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o similares, y sustancias tampón o catalizadores que influncian la velocidad de copulación, como por ejemplo dimetilformamida, piridina o respectivamente sus sales.

Para la preparación de los colorantes estirílicos según la invención puede hacerse reaccionar un aldehido de la fórmula



5. en la que
- d'' , c'' , R_1 y R_2 poseen la significación arriba indicada, con un compuesto ciano de la fórmula $NC-CH_2-Y$, en donde Y tiene la misma significación anterior, en caliente y en presencia de un catalizador básico, como por ejemplo amoníaco, dimetilamina, dietilamina, piperidina, acetato de piperidina, alcoholato sódico o potásico y eventualmente en presencia de un disolvente como metanol, etanol, benceno, tolueno, xileno, cloroformo o tetracloruro de carbono.
10. Compuestos ciano apropiados de la fórmula
15. $NC-CH_2-Y$ son por ejemplo:
- dinitrilo de ácido malónico,
 - éster metílico de ácido cianoacético,
 - éster etílico de ácido cianoacético,
 - éster butílico de ácido cianoacético,
20. cianoacetamida,
- cianoacetometilamida,
 - cianoacetodimetilamida,
 - acetonitrilo metilsulfonílico y
 - acetonitrilo fenilsulfonílico.
25. En la utilización de disolventes se puede eliminar mediante destilación azeotrópica continuamente de la mezcla reaccional el agua que se origina en la reacción con lo cual la velocidad de la reacción transcurre en su forma constante en favor del producto de condensación. La conden-



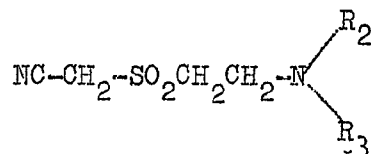
sación puede efectuarse asimismo sin catalizador básico en ácido acético glacial o bien otro ácido orgánico o en ausencia de disolvente mediante fusión conjunta de los participantes en la reacción en presencia de un catalizador básico, por ejemplo acetato amónico o acetato de piperidina.

5.

En calidad de productos de partida se pueden utilizar los componentes de copulación arriba indicados, cuando en el núcleo aromático muestran sólo átomos de hidrógeno, átomos de cloro, grupos de metoxilo y metilo.

10.

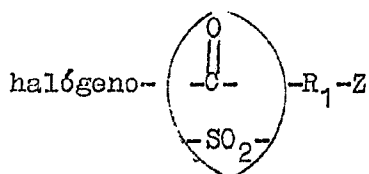
En calidad de compuestos de actividad metilénica de la fórmula $\text{NC-CH}_2\text{-Y}$ se pueden utilizar también los de la fórmula



15.

Los colorantes de antraquinona según la invención se pueden obtener por ejemplo a partir de los colorantes de antraquinona insolubles en agua que contienen grupos de hidroxilo o amino, al acilar éstos con haluros de ácido sulfónico o de ácido carboxílico de la fórmula

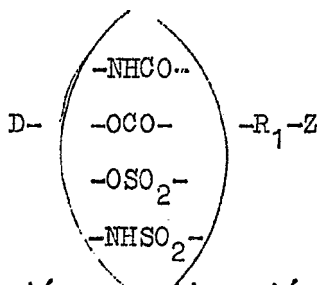
20.



Los derivados que con ello se originan de la fórmula

25.

mula

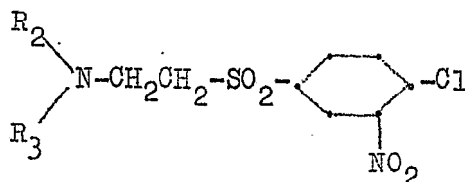


se llevan a reacción a continuación en presencia de agen-



tes ligadores de ácido con las aminas $\text{HN} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{matrix}$. Agentes de acilación apropiados son por ejemplo el cloruro de ácido beta-cloropropiónico o el beta-cloroetansulfocloruro.

5. Para la preparación de los colorantes nitro se puede condensar un o-cloronitrobenceno de la fórmula



10. con una anilina eventualmente substituída en el núcleo aromático.

Los nuevos colorantes son apropiados en forma característica para estampar y en especial para teñir materiales semisintéticos o de preferencia totalmente sintéticos, en especial fibras textiles.

15.

En calidad de substratos se citan por ejemplo materiales como poliacrilonitrilo y polímeros mixtos de acrilonitrilo y otros compuestos vinílicos, como ésteres acrílicos, acrilamidas, vinilpiridina, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, polímeros mixtos de dicianoetileno y acetato de vinilo, así como de polímeros mixtos en bloque de acrilonitrilo poliuretanos, poliamidas sintéticas, como amida de ácido poli(hexametilen-adípico) o poliamida 6,6, poli(omega-caprolactama) o poliamida-6, amida de ácido

20.

25. poli(hexametilensebácico) o poliamida-6,10 y ácido poli(11-amino-undecánico) o poliamida-11, de preferencia preacetato y 2-1/2 acetato de celulosa y sobre todo poliésteres aromáticos, como los del ácido tereftálico y etilenglicol ó 1,4-dimetilolciclohexano y polímeros mixtos de ácido teref-



tálico e isoftálico con etilenglicol y eventualmente 1,4-dimetilolciclohexano.

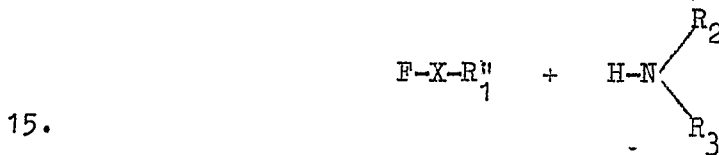
Estos materiales pueden presentarse en las formas de elaboración más diferentes, como hilados, tejidos de punto, tejidos, filamentos o fibras.

5.

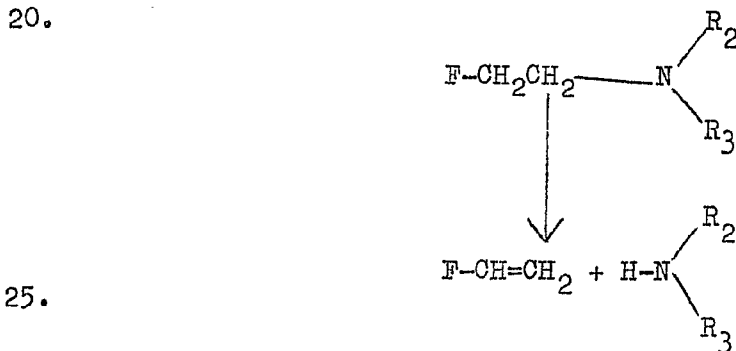
Estos materiales se tiñen con los colorantes según la invención bajo tales condiciones, que el grupo de la fórmula



se desdobla como sigue



con lo que el radical de alquileo R_1 en el grupo de etileno de posición final se deprotoniza al grupo R_1'' insaturado. Si R_1 representa un grupo $-CH_2CH_2-$, la escisión se realiza como sigue:



Con ello se origina un colorante de dispersión in soluble en agua que se lleva como tal sobre el material.

Esto ocurre de forma que el material se tifie a



temperatura elevada, por ejemplo de 80 a 130°C, eventualmente bajo presión en un baño débilmente ácido, neutro o alcalino a un valor de pH de aproximadamente 3 a 10, de preferencia de 4 a 7; a este baño tintóreo se adicionan todavía

5. eventualmente sistemas amortiguadores que por ejemplo contienen fosfatos o carboxilatos.

El procedimiento posee la ventaja de que es extraordinariamente manipulable en forma sencilla. No sólo el procedimiento de teñido sino también el de estampado se

10. pueden efectuar según los métodos de trabajo usuales, y además los nuevos derivados de colorante no precisan ninguna substancia no usual, ni dosis desproporcionadamente grandes en materias auxiliares y tampoco precisan aparatos especiales.

Este procedimiento presenta frente a la tintorería de dispersión usual algunas ventajas ya citadas al principio, es decir que los colorantes se presentan no como dispersión y por ello deja de existir el complicado problema de molienda de los colorantes de dispersión. Tampoco se

15. utilizan dispersores que cargan aguas residuales en su mayoría tóxicas, por lo que tampoco se presentan los problemas de espuma de los grandes aparatos de tintorería.

20.

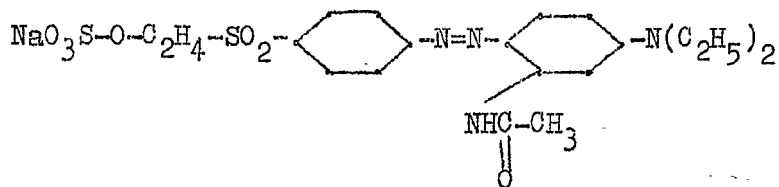
En los ejemplos siguientes, las partes significan, mientras no se indique lo contrario, partes en peso, los

25. porcentajes tantos por cientos sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius. Entre la parte de peso y la parte de volumen existe la misma proporción que entre el gramo y el milímetro.



EJEMPLO 1

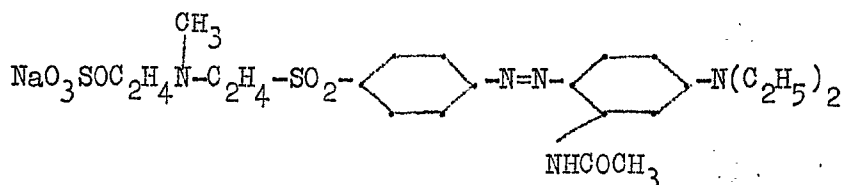
5,2 g del colorante de la fórmula



5.

2,8 g de N-metiltaurina y 4 g de fosfato trisódico se disuelven en 100 cc de agua. La mezcla de reacción se agita durante 4 horas a 70° y se aísla el colorante originado de la fórmula

10.



15.

mediante precipitación por sales con sal común. Es soluble en forma clara en agua, y no debe molerse ni dispersarse, y presenta un pH de 4 y tinte a 130°C, sobre tiras de poliéster, en una tinción rojo anaranjada brillante que es de buena solidez a la luz, al roce, al sudor y al sublimado. En forma análoga se preparan los colorantes indicados en las siguientes tablas número 1, 2 y 3.

20.

El colorante que se utiliza como producto de partida se preparó como sigue:

25.

10 g de 1-(beta-hidroxietilsulfonil)-4-aminobenceno se introducen en 20 cc de ácido sulfúrico concentrado y se agita durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego se vierte sobre hielo, se filtra la amina sulfatada, se diazoa mediante adición de 45 cc de solución de nitrito sódico 1n a 0-5° y se adiciona después de 1 hora el equivalen

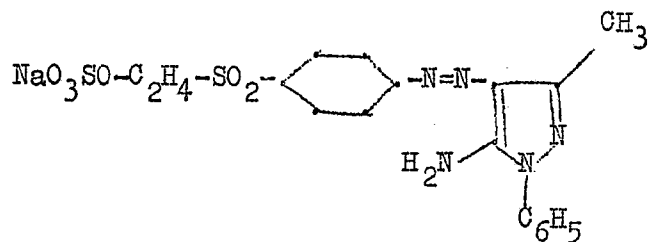


te correspondiente de 1-dietilamino-3-acetaminobenceno. Se agita durante 2 horas a 10° y luego precipita el colorante.

EJEMPLO 2

5. 40 g de beta-hidroxietil-p-aminofenilsulfona se disuelven a 5-15° en 80 cc de ácido sulfúrico concentrado. Tras breve agitación se vierte sobre 400 g de hielo, con lo que precipita la hidroxietil-p-aminofenilsulfona sulfatada. Esta se filtra, se lava con agua helada, a continuación se suspende en 250 cc de agua, se trata con 20 cc de ácido clorhídrico concentrado y se diazoa a 0-5° mediante adición de 25 cc de solución de nitrito sódico 4-n. Después de 2 horas, la solución diazoica se regula en forma congo neutra mediante adición de acetato sódico. A esta solución diazoica se adiciona luego a gotas una solución de 35 g de
10. 1-fenil-3-metil-5-amino-pirazol en 250 cc de lejía de sosa 0,8 n. La temperatura no se deja elevar con ello por encima de 5°. Mediante adición de solución de sosa se regula un valor de pH de 7 y se mantiene durante 6 horas. Con ello el colorante originado de la fórmula
- 15.

20.



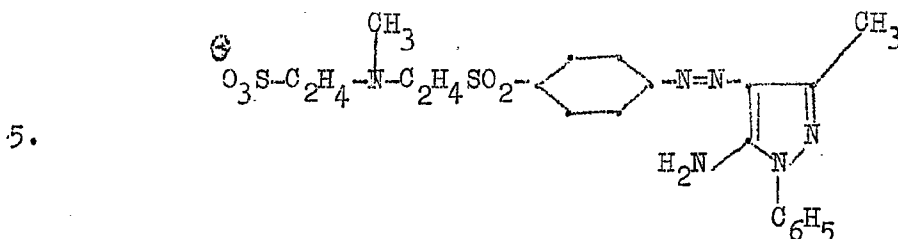
25. precipita mediante adición de solución de sal común saturada, se filtra y se seca.

Rendimiento: 120 g.

4,88 g de este colorante se disuelven en 100 cc de agua. Se adiciona 2,8 g de N-metiltaurina y 4 g de fos-



fato sódico terciario y la solución se mantiene durante 4 horas a 70°. Con ello el colorante originado de la fórmula

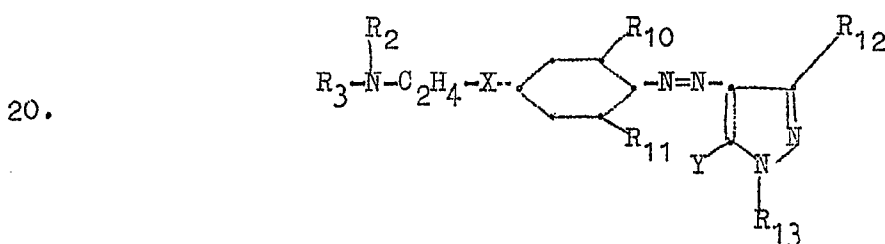


precipita mediante adición de solución de sal común saturada, se filtra y se seca en vacío a 60-70°.

10. Tíñe en valores de pH entre 4 y 7 poliéster bajo condiciones de temperatura elevada en tonos amarillos brillantes. En la tinción puede renunciarse a dispersantes. Las tinciones se caracterizan por solidez sorprendente a la luz, sublimado, al roce y al lavado.

15. En forma análoga pueden obtenerse los colorantes de las tablas 1, 2 y 3.

TABLA 1



| Nº | R ₃ | R ₂ | R ₁₀ | R ₁₁ | X | Y | R ₁₂ | R ₁₃ | Matiz |
|-------|--|-----------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------|-----|-----------------|-------------------------------|---------------|
| 25. 1 | HO ₃ S-CH ₂ CH ₂ - | -CH ₃ | H | H | --SO ₂ -- | -OH | CH ₃ | C ₆ H ₅ | amari- llo |
| 2 | " | H | " | " | " | " | " | " | " |
| 3 | HO ₃ S-(CH ₂) ₄ - | -CH ₃ | " | " | " | " | " | " | " |
| 4 | " | -C ₂ H ₄ OH | " | " | " | " | " | " | " |
| 5 | H ₂ O ₃ PO-C ₂ H ₄ | H | " | " | " | " | " | " | " |

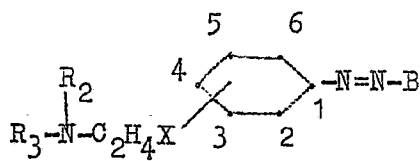


TABLA 1 (cont.)

| Nº | R ₃ | R ₂ | R ₁₀ | R ₁₁ | X | Y | R ₁₂ | R ₁₃ | Matiz | |
|-----|----------------|---|------------------|-----------------|-----------------|---|------------------|-------------------------------|--|----------------------------|
| 5. | 6 | HO ₂ S(CH ₂) ₃ - | -CH ₃ | H | H | -SO ₂ - | -OH | CH ₃ | C ₆ H ₅ | amari- llo |
| | 7 | HO ₃ S-CH ₂ CH ₂ - | " | " | " | " | " | " | p-CH ₃ -C ₆ H ₅ | " |
| | 8 | 2 | " | " | " | " | " | " | m-Cl-C ₆ H ₅ | " |
| | 9 | " | " | " | " | " | -NH ₂ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | amari- llo ver- doso |
| 10. | 10 | " | " | " | " | " | -OH | CH ₃ | " | amari- llo |
| | 11 | " | " | " | NO ₂ | " | " | " | " | amari- llo ro- jizo |
| | 12 | " | " | " | H | $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OC}- \end{matrix}$ | " | " | C ₂ H ₅ OH | amari- llo |
| | 13 | " | " | " | " | " | " | OCH ₃ | C ₆ H ₅ | " |
| 15. | 14 | " | " | " | " | " | " | CONH ₂ | " | " |
| | 15 | " | " | Cl | Cl | -NSO ₂ - | " | CH ₃ | " | amari- llo ro- jizo |
| | 16 | " | " | H | H | $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ | " | " | " | amari- llo |
| | 17 | " | " | " | " | -OSO ₂ - | " | " | " | " |

20.

TABLA 2



(en donde B tiene la significación indicada en la página 7)

25.

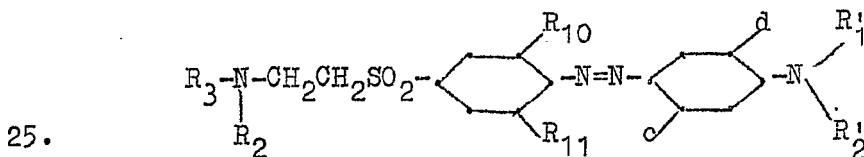
| Nº | R ₃ | R ₂ | X | B | Matiz |
|----|--|-----------------|---|-----|----------|
| 1 | HO ₃ SC ₂ H ₄ - | CH ₃ | 4-SO ₂ - | | amarillo |
| 2 | " | " | $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ 4-\text{C}-\text{HN} \end{matrix}$ | id. | " |



TABLE 2 (cont.)

| Nº | R ₃ | R ₂ | X | B | Matiz | |
|-----|----------------|--|-----------------|-----------------------|-------|----------|
| 5. | 3 | HO ₃ SC ₂ H ₄ - | CH ₃ | 4-C(=O)-NH- | | amarillo |
| | 4 | " | " | " | | " |
| 10. | 5 | " | " | " | | " |
| | 6 | " | " | 4-SO ₂ NH- | | " |
| 15. | 7 | " | " | 4-C(=O)-NH- | | " |
| 20. | 8 | " | " | 3-OSO ₂ - | id. | " |

TABLE 3



| Nº | R ₃ | R ₂ | R ₁₀ | R ₁₁ | c | d | R' ₁ | R' ₂ | Matiz |
|----|--|-------------------|-----------------|-----------------|---------------------|---|----------------------------------|--|------------|
| 1 | HO ₃ SC ₂ H ₄ - | CH ₃ - | H | H | NHCOCH ₃ | H | C ₂ H ₄ CN | C ₂ H ₄ OCOCH ₃ | anaranjado |
| 2 | " | " | CN | " | " | " | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | rojo rubí |



TABLA 3 (cont.)

| Nº | R ₃ | R ₂ | R ₁₀ | R ₁₁ | c | d | R ₁ | R ₂ | Matiz |
|----|--|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|------------------|--|--|---------------------------|
| 3 | HO ₃ SC ₂ H ₄ | CH ₃ | Cl | H | H | H | C ₂ H ₄ CN | C ₂ H ₄ OH | anaranjado |
| 4 | " | " | " | " | " | " | " | C ₂ H ₅ | " |
| 5 | " | " | H | " | CH ₃ | " | " | C ₂ H ₄ CN | " |
| 6 | " | " | Cl | " | H | " | C ₂ H ₄ OH | C ₂ H ₄ OH | " |
| 7 | " | " | Br | Br | CH ₃ | " | C ₂ H ₄ CN | C ₂ H ₅ | amari- llo ro- jizo |
| 8 | " | " | H | H | NHCOCH ₃ | " | C ₂ H ₄ OH | C ₂ H ₄ OH | anaranjado |
| 9 | " | " | " | " | " | " | C ₂ H ₄ OCOCH ₃ | C ₂ H ₄ OCOCH ₃ | " |
| 10 | " | " | " | " | " | OCH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | rojo |

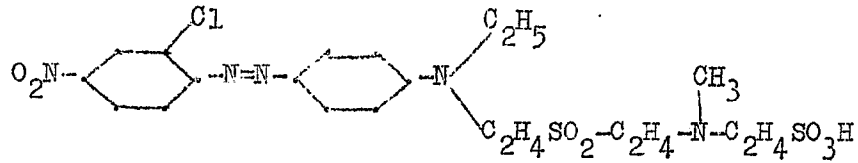
EJEMPLO 3

15. Una solución de 23,6 g de vinilsulfona y 24,2 g de N-etilanilina en 100 cc de tolueno se mantiene durante 16 horas a 100°. Luego se adiciona una solución de 40 g de N-metiltaurina y 12 g de lejía de sosa en 250 cc de agua y la mezcla de dos fases se agita durante 5 horas a 60-65°.

20. Seguidamente se separa la fase acuosa.

Se diazoa 34,6 g de o-cloro-p-nitroanilina en 400cc de ácido clorhídrico 1-n en forma conocida. A esta solución se adiciona cuidadosamente la solución acuosa previamente preparada de los componentes de copulación arriba obtenidos.

25. La mezcla de reacción se regula mediante adición de acetato sódico de neutralidad hasta rojo congo y se agita durante una noche a 0-10°. El colorante originado de la fórmula



5.

precipita mediante adición de una solución concentrada de sal, se filtra y se seca en vacío a 40-50°. Es bien soluble en agua caliente y tiñe en valores de pH, que pueden encontrarse entre 4 y 7, fibras de poliéster en tonos rojos amarillentos.

10.

Los colorantes de la tabla 4 pueden obtenerse en forma similar.

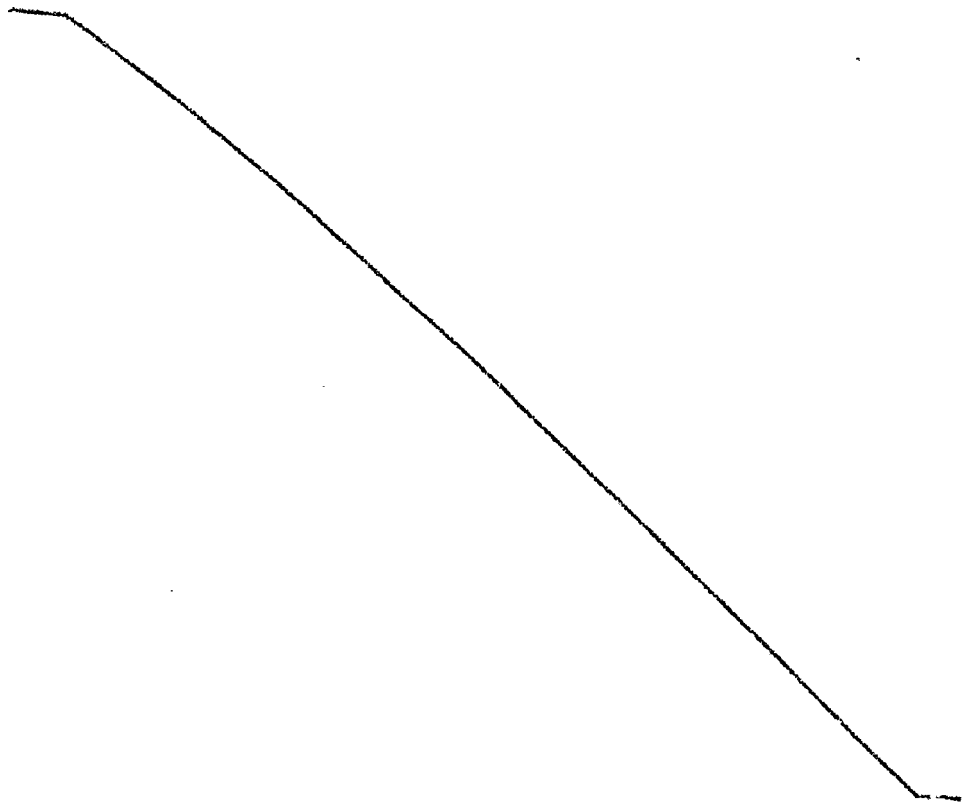




Tabla 4 (continuación)

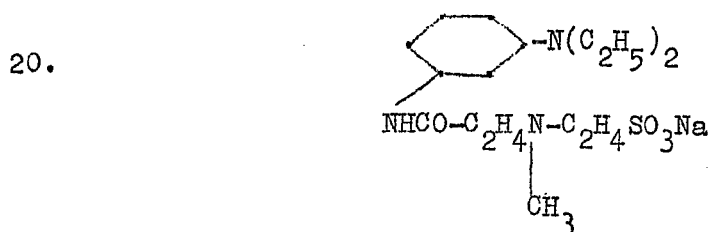
| Nº | D | c | d | R'1 | R'2 | X | R1 | R2 | R3 | Matiz |
|----|-------------------------------------|--------|-------|--------|----------------------------|--------|------|-----|----------|--------------|
| 10 | 2,6-dicloro-4-nitrofenilo | H | H | C2H4CN | -C2H4- | -O-CO- | C2H4 | OH3 | C2H4SO3H | pardo |
| 11 | id. | " | " | " | -C2H4OC2H4 | " | " | " | " | " |
| 12 | id. | " | " | " | -C3H6- | NH-CO | " | " | " | " |
| 13 | 2-ciano-4-nitrofenilo | " | " | " | -C2H4- | NH-SO2 | " | " | " | rojo azulado |
| 14 | id. | " | " | " | -CH2-CH- CH2-OC2H5 | " | " | " | " | rojo |
| 15 | 2,4-dinitro-6-clorofenilo | HCOCH3 | OC2H5 | " | -C2H4- | O-CO | " | " | " | azul marino |
| 16 | 2-amino-5-nitroisobencenzotiazolilo | CH3 | H | C2H5 | " | -SO2- | " | " | " | azul rojizo |
| 17 | 2,6-dicloro-4-nitrofenilo | H | " | " | " | " | " | " | " | pardo |
| 18 | 2-ciano-4-nitrofenilo | " | " | " | -C2H4OC2H4- | " | " | " | " | rojo azulado |



5. cuya solubilidad en agua es muy buena. Con este producto se tiñe en un aparato de teñido normal de alta temperatura fibras de poliéster a 130°C y un valor de pH de 5, y así se obtiene sin adición de un dispersante una tinción azul, con inmejorables propiedades de solidez.

El derivado de anilina utilizado como componente de copulación se obtiene como sigue:

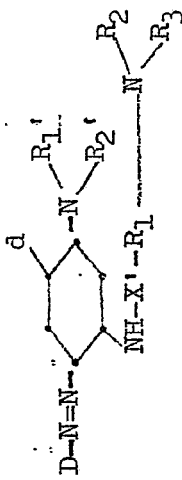
10. 10,6 g de 3-(beta-cloropropionilamino)-N,N-dietilanilina se agitan a 85° junto con 11,5 g de N-metiltaurina y 6,7 g de bicarbonato sódico durante 16 horas en una mezcla de 150 cc de agua y 50 cc de alcohol etílico. Esta solución se extrae luego tres veces con 50 cc de benceno cada vez. La fase acuosa se evapora hasta sequedad y el residuo se extrae con éter.
15. Tras el evaporado del metanol se obtienen 17 g del compuesto de la fórmula



25. En forma análoga se obtienen los colorantes de la tabla 5.



Tabla 5



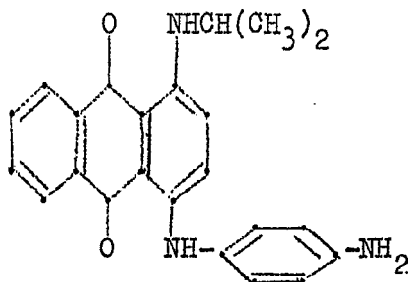
| Nº | D | d | R ₁ ' | R ₂ ' | X' | R ₁ | R ₂ | R ₃ | matiz |
|----|-------------------------------|--------------------------------|---|---|------------------|----------------------------------|-----------------|---|--------------|
| 1 | 2,4-dinitro-6-clorofenilo | OCH ₃ | CH ₂ -C ₆ H ₅ | CH ₂ -C ₆ H ₅ | -CO- | -C ₂ H ₄ - | CH ₃ | CH ₂ CH ₂ SO ₃ H | azul marino |
| 2 | 4-nitrofenilo | H | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | " | " | " | " | escarlata |
| 3 | 2,6-diciano-4-nitrofenilo | " | " | " | " | " | " | " | azul |
| 4 | 2-ciano-4-nitrofenilo | " | " | " | " | " | " | " | rubí |
| 5 | 2-cloro-4-metilsulfonilo | " | " | " | " | " | " | " | anaranjado |
| 6 | 4-nitrofenilo | " | C ₂ H ₄ -O-CO-CH ₃ | C ₂ H ₄ -O-C-CH ₃ | " | " | " | " | escarlata |
| 7 | id. | " | C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ CN | C ₂ H ₄ CN | " | " | " | " | " |
| 8 | 2,6-dicloro-4-nitrofenilo | " | C ₂ H ₄ CN | C ₂ H ₄ CN | " | " | " | " | pardo |
| 9 | 2-cloro-4-nitrofenilo | " | CH ₂ C ₆ H ₅ | C ₂ H ₅ | " | " | " | " | rojo |
| 10 | 2-ciano-4-nitrofenilo | " | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | -SO ₂ | " | " | " | rojo azulado |
| 11 | id. id. | OC ₂ H ₅ | " | C ₂ H ₄ -O-CO-CH ₃ | " | " | " | " | violeta |
| 12 | 2-ciano-4-nitro-6-bromofenilo | H | " | C ₂ H ₅ | " | " | " | " | id. |



EJEMPLO 5

3,7 g del colorante de la fórmula

5.



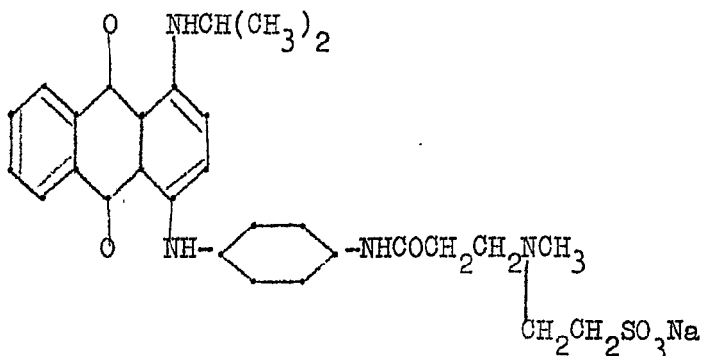
10.

y 1,7 g de bicarbonato sódico se suspenden en 100 cc de acetona y se acila a temperatura ambiente con 2 g de cloruro 3-cloropropiónico. Tras agitación por la noche se adiciona una solución de 2,8 g de N-metiltaurina y 3,3 g de Na_3PO_4 en 150 cc de H_2O y se hierve a reflujo hasta completar la reacción. El disolvente se destila luego, el colorante precipita por salificado y se filtra.

15.

Se obtienen 5 g del colorante de la fórmula

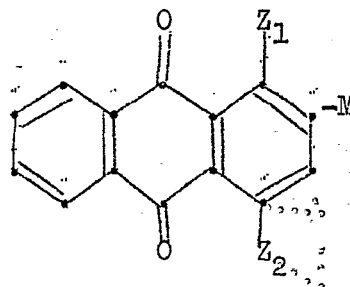
20.



25.

En baño exento de dispersante tiñe fibras de poliéster en tonos azules.

Tabla 6



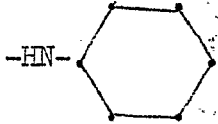
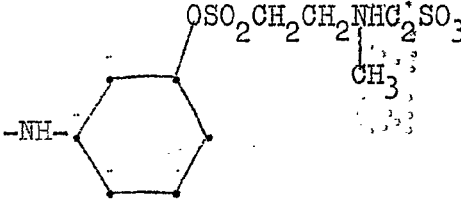
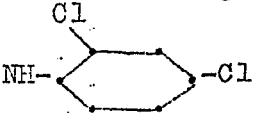
5.

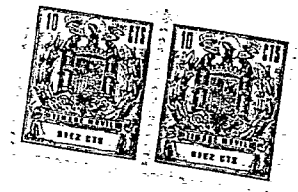
10.

15.

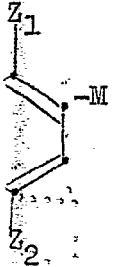
20.

25.

| Ej. | Z ₁ | Z ₂ | |
|-----|--|--|------------------------------|
| 1 | -OH |  | $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ |
| 2 | -OH |  | |
| 3 | -NHCOCH ₂ CH ₂ NHC ₂ H ₄ SO ₃ H | -NH ₂ | |
| 4 | -NH ₂ | -OH | -O- |
| 5 | -NH ₂ | -OH | -O- |
| 6 | -NH ₂ | $-\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ | -Cl |
| 7 | -NHCOCH ₂ CH ₂ N-CH ₂ CH ₂ SO ₃ H |  | -H- |



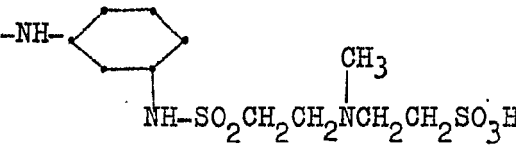
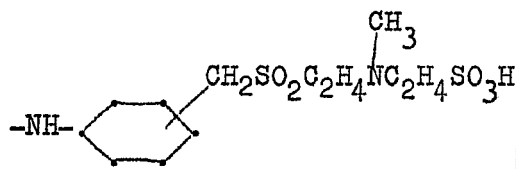
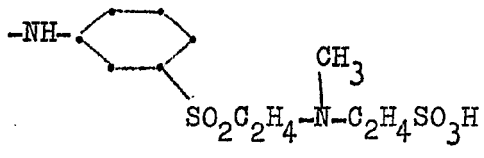
bla 6

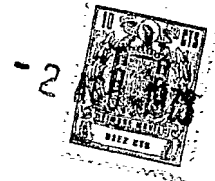


| | M | Matiz sobre poliéster |
|---|--|-----------------------|
| | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$ | violeta |
| HC ₂ SO ₃ H ₃ | | id. |
| | H | rojo |
| | $\begin{array}{c} -\text{O}- \\ \\ -\text{OSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3 \end{array}$ | id. |
| | $\begin{array}{c} -\text{O}- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}_3\text{S}-\text{CH}_2 \end{array}$ | id. |
| -Cl | | rojo azulado |
| | -H- | violeta |



Tabla 6 (continuación)

| Ej. | Z ₁ | Z ₂ | M | Matiz sobre poli-ester |
|-----|------------------|--|---|------------------------|
| 8 | -OH | $ \begin{array}{c} \text{-NH- -NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array} $ | -H | azul rojizo |
| 9 | -H |  | $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N-C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \end{array} $ | " |
| 10 | -NH ₂ | -NH ₂ | $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N-C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \end{array} $ | azul |
| 11 | " | -NH fenilo | " | azul |
| 12 | -OH |  <p>(mezcla isomérica)</p> | -H | azul rojizo |
| 13 | " |  | " | violeta |

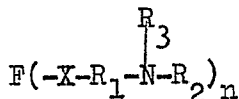


N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 11519/72 del 3 de agosto de 1972 y 10339/73 del 16 de Julio de 1973.

5.

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes acuosolubles de la fórmula



10.

en la que

F es un radical de un colorante de dispersión exento de grupos que se disocian en agua,

n es 1 ó 2,

X es un grupo atractor de electrones,

15.

R₁ es un grupo de etileno eventualmente substituído y.

R₂ y R₃ son radicales de alquilo diferentes entre sí, que llevan en total por lo menos un grupo acuosoluble y eventualmente toda-

20.

via otros substituyentes no acuosolubles, y

R₃ puede ser además un átomo de hidrógeno, caracterizado porque se hace reaccionar los colorantes de la fórmula $F(-X-R_1-Z)_n$

25.

en la que

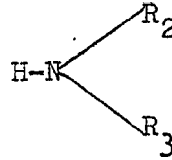
R₁, F y X representan lo mismo que anteriormente y

Z es un grupo de acilo labil de un



ácido sulfónico o de preferencia de un ácido inorgánico fuerte, con n moles de una amina de la fórmula

5.



en la que

R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes, y en donde se eliminan n moles de ácido

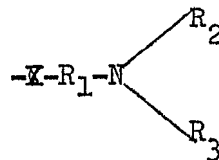
10.

H-Z, eventualmente fijando dicha amina sobre el doble enlace activado del colorante, si éste no presenta el grupo ácido Z.

15.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una variante opcional de su realización, se convierte previamente el colorante en un derivado azoico y se hace reaccionar con un derivado ternario de la amina citada que contiene el grupo X portador de electrones, de la fórmula

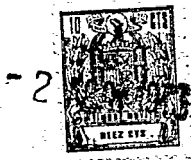
20.



donde los substituyentes tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

25.

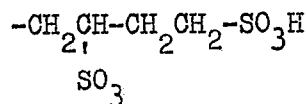
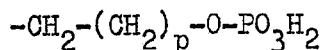
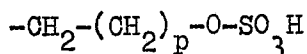
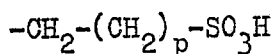
3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo acuosolubles es preferentemente un grupo $-SO_3H$, $-O-SO_3H$ o $-O-PO_3H_2$.



4. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque de un modo preferente, R₁ es un radical de etileno y R₂ y R₃ son radicales de alquilo con hasta 8 átomos de carbono, que contienen en total de 1 a 4 radicales de un ácido inorgánico polibásico y R₃ puede también representar un átomo de hidrógeno.

5. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque particularmente R₂ o R₃ es un radical de las fórmulas

10.



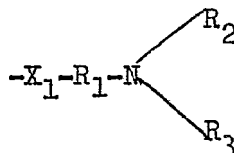
15.

donde

p es un número entero de 1 a 5.

6. Procedimiento, según las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque en la forma preferencial de su realización el grupo anínico

20.



presenta la fórmula $-\text{X}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$

25.

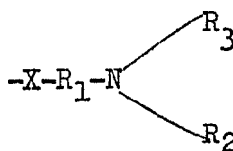
7. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 3 a 5, caracterizado porque particularmente se

= 2 AGO



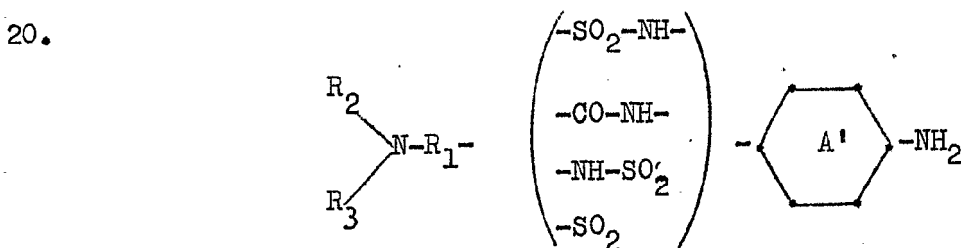
5. hace reaccionar un colorante azoico, un colorante de antraquinona o un colorante azoico, un colorante de antraquinona o un colorante de stirilo, que muestra por lo menos uno de los radicales de las fórmulas $-X-R_1-Z$ o $-X-CH=CH_2$, donde Z representa un átomo de halógeno o un radical de un ácido sulfónico, con una amina de la fórmula $H-NR_2-R_3$.

10. 8. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque en una forma particular de su realización, es el componente diazoico del colorante azoico el que contiene de 1 a 2 radicales de la fórmula



15. en la que

X, R_1 , R_2 y R_3 significan lo mismo que en la reivindicación 1, respondiendo especialmente la fórmula



25. en la que

el anillo A' puede mostrar todavía otros sustituyentes no acuosolubles, y especialmente puede estar substituido por grupos inferiores de alquilo, alcoxilo o alcoxi-carbonilo, átomos

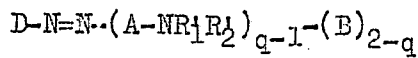
2 AGO

417 482



de cloro y de bromo, grupos de alquilo inferior, nitro o ciano.

5. 9.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en una forma preferente de su realización se constituye los colorantes azoicos de la fórmula



en la que

10. D es el radical de un componente diazoico,

A es un radical de arileno,

q es 1 ó 2,

R₁ y R₂ son, cada uno, un grupo de alquilo eventualmente substituido, y

15. B es un radical de la serie de fenol, enol, amino pirazol, pirazolona, cianopiridona o anilina,

y en donde por lo menos uno de los radicales D, A, R₁ y R₂ y B contiene un grupo de

20. la fórmula
$$-X-R_1-N \begin{matrix} / & R_2 \\ & \backslash \\ & R_3 \end{matrix}$$

donde X, R₁, R₂ y R₃ significan los mismos que en la reivindicación 1.

25. 10.- Procedimiento para la preparacion de colorantes acuosolubles.

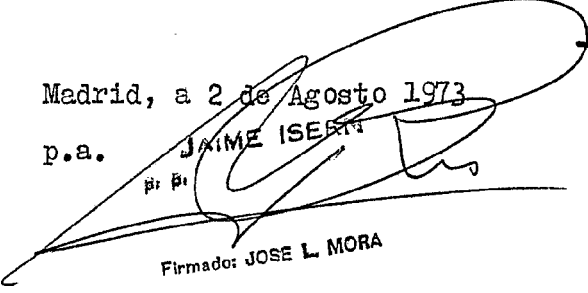
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 62 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 2 de Agosto 1973

p.a.

JAIMÉ ISEÑE

Pr. Pr.



Firmado: JOSE L. MORA



2