



(19) ES	(11) NUMERO 457754	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 13 ABR. 1977	

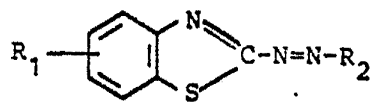
457754

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (37) NUMERO P 26 16 412.5	(32) FECHA 14.4.76	(33) PAIS República Federal Alemana.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B 67/60	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES CONCENTRADAS ESTABLES DE COLORANTES BASICOS.		
(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES) Roderich Raue, Hans-Peter Kühlthau.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO		

En la publicación alemana DAS 1 050 940 se describe un procedimiento para la obtención de colorantes básicos, según el cual un colorante azóico libre de grupos ácidos disociadores que los hagan hidrosolubles, de fórmula general

5



10

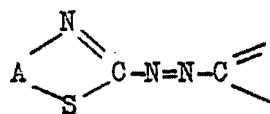
donde R_1 significa un sustituyente no ionógeno y R_2 significa el resto de una amina aromática copulada en la posición p a un grupo amino primario, secundario o terciario, se hace reaccionar con agentes de alquilación o de aralquilación adecuados a sales colorantes.

15

Como componentes azóicos se pueden emplear compuestos amino aromáticos arbitrarios copuladores en la posición p a un grupo amino primario, secundario o terciario, que pueden estar ulteriormente sustituidos, pero que, sin embargo, no deben contener grupos, que en agua disocian en forma ácida. Entran en consideración los compuestos amino aromáticos primarios, secundarios o terciarios, que pueden pertenecer a la serie isocíclica o a la serie heterocíclica.

20

En la publicación alemana DAS 1 057 706 se describe un procedimiento para la obtención de colorantes básicos, en el que un colorante azóico libre de grupos formadores de sal, disociadores en forma ácida, de fórmula general



donde A significa un resto alquileo, que en dos átomos de car-

bono adyacentes, enlazados con un enlace doble, está enlazado con el átomo S o con el átomo N, y que puede estar ulteriormente sustituido, y donde el átomo de carbono insaturado enlazado con el grupo azóico forma el parte de un componente azóico arbitrario, se hace reaccionar a temperatura más elevada con agentes de alquilación adecuados. El átomo de carbono insaturado enlazado con el grupo azóico puede ser el componente de un grupo alifático, cicloalifático, isocíclico-aromático o heterocíclico-aromático.

10 Como agentes de alquilación se emplean los ésteres de ácidos minerales fuertes o de ácidos sulfónicos orgánicos de alcoholes preferentemente inferiores, que, en caso dado, pueden estar además ulteriormente sustituidos.

15 La reacción se efectúa en solución orgánica inerte, con lo que se separan las sales del colorante.

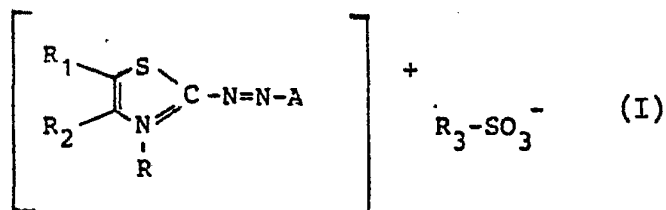
20 Como disolventes orgánicos inertes son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos bencénicos, los halógeno- y nitro-bencenos, los hidrocarburos alifáticos y alicíclicos de alto punto de ebullición, así como los halógeno-alcanos estables, tales como tetraclorocarbono y tetracloroetileno.

25 La reacción se puede realizar también, en casos especiales, por ejemplo, cuando como agente de alquilación se emplea bromuro etílico, en solución acuosa o alcohólica. Las sales de colorante se aislan entonces mediante salado de sus soluciones acuosas.

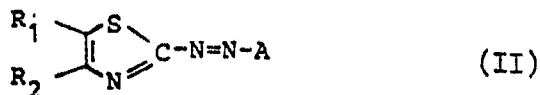
30 En los últimos tiempos se emplean en el teñido, cada vez en mayor escala, colorantes en forma líquida, ya que éstos no presentan las desventaja de formar polvo, y, además, ofrecen la posibilidad de una dosificación continua. Los colorantes, cuya obtención se describe en las publicaciones alemanas DAS

1 050 940 y 1 057 706, así como en un gran número de patentes
ulteriores, se disolvían hasta ahora una vez efectuado su aisla-
miento, en un disolvente orgánico, en caso dado bajo adición
de agua y/o de un ácido orgánico, y se comercializaban como
5 formulaciones líquidas.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener solucio-
nes concentradas estables de estos colorantes sin aislamiento
de los colorantes después de la alquilación. Objeto de la inven-
ción es la obtención de soluciones concentradas estables de
10 colorantes básicos de fórmula



donde R significa un resto alquilo, R_1 y R_2 , independientes en-
tre sí, significan hidrógeno, un sustituyente no ionógeno o un
grupo carboxilo, o ambos, juntos, un anillo bencénico anillado,
15 en caso dado sustituido, A significa el resto de un componente
de copulación y R_3 significa un resto arilo o R-O-, por cuater-
nización de bases de colorante de fórmula



con ésteres del ácido sulfúrico o de ácidos arilsulfónicos de
20 fórmula



en aquellos disolventes orgánicos total o parcialmente miscibles con agua, que bajo las condiciones de cuaternización no reaccionen o sólo más lentamente con los ésteres que la base de colorante (II).

5 R significa preferentemente un resto C_1-C_4 -alquilo, especialmente un resto metilo.

Sustituyentes no ionógenos R_1 y R_2 son, por ejemplo, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi, C_1-C_4 -alquilsulfonilo, bencilo, feniletilo, benciloxi, halógeno, especialmente cloro y bromo, 10 carboxi, C_1-C_4 -alcoxicarbonilo, benciloxicarbonilo, aminocarbonilo en caso dado sustituido por uno ó dos restos C_1-C_4 -alquilo y/o por un resto fenilo o bencilo, o amino, acetilamino, benzoilamino, metilsulfonilamino, fenilsulfonilamino, fenilo, acetilo, benzoilo, acetoxi, benzoiloxi, fenoxi, naftoxi o nitro.

15 Cuando los sustituyentes R_1 y R_2 forman juntos un anillo bencénico, éste puede estar también sustituido, por ejemplo, una ó dos veces por los restos mencionados.

R_3 significa especialmente un resto C_1-C_4 -alcoxi o un resto fenilo, tolilo o clorofenilo, preferentemente metoxi.

20 El componente de copulación H-A puede pertenecer a la serie alifática, isocíclico-aromático y heterocíclico-aromática. En este último de los casos puede estar enlazado el puente azóico tanto con un anillo isocíclico, como también con un anillo heterocíclico. El componente de copulación se deriva, por 25 ejemplo, de la N-fenilamida del ácido acetoacético, benceno, naftalina, indol, dihidroindol, tetrahidroquinolina, pirrol o pirazolona.

30 Componentes diazóicos y de copulación adecuados para las bases de colorante empleadas como material de partida, se describen en las siguientes publicaciones:

Publicaciones alemanas DAS 1 271 858, 1 163 775, 1 088 631, 1 105 540, 1 127 015, 1 204 764, 1 218 094, 1 619 328, 1 050 940, 1 056 757, 1 057 706 y 1 058 171;

Publicaciones alemanas DOS 2 001 705, 2 028 457, 2 037 040, 5 1 806 582, 1 619 415 y 1 937 885;

Patentes francesas 1 256 899, 1 217 248, 1 224 183 y 1 464 267;

Patentes US 3 480 612, 3 078 137 y 2 889 315;

Patente belga 579 965;

Patentes británicas 1 220 852, 1 186 753 y 1 200 340.

10 Disolventes adecuados son, por ejemplo:

1. Esteres de ácido carboxílico alifáticos; tienen preferencia los ésteres que se derivan del ácido fórmico o de ácidos carboxílicos saturados o insaturados, mono- o divalentes, en caso dado sustituidos, con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo o bien alquileno, y de alcoholes alquílicos mono-, di- o tri-
15 valentes con 1 a 4 átomos de carbono. Los ácidos pueden estar sustituidos, por ejemplo, por grupos ciano o el resto alquilo o alquileno puede estar interrumpido por un grupo carbonilo; como ejemplos sean mencionados:

20 los ésteres de metilo y de etilo del ácido ortofórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido acetoacético y ácido cianacético, los ésteres de dimetilo y dietilo del ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maléico y ácido acetondicarboxílico, diacetato de etilenglicol, 25 diacetato de glicerina. Los alcoholes 2 y 3-valentes pueden estar eterados con 1 ó 2 grupos C_1-C_4 -alquilo, por ejemplo, acetato de C_1-C_4 -alquiletenglicol. Los ácidos pueden estar esterificados también con poliglicoles o sus éteres; poliglicoles preferentes son el di-, tri- o tetraetilenglicol, que, en caso da-

- do están eterados por un grupo C_1-C_4 -alquilo, por ejemplo, acetato de metildietilenglicol y diacetato de dietilenglicol;
2. Los éteres alquílicos de alcoholes polivalentes o poliglicoles; tienen preferencia el C_1-C_4 -alquiléter de alcoholes C_2-C_4 -alquilo di- y trivalentes, o de di-, tri- o tetra-etilenglicoles. Ejemplos son dimetil- y dietiléter de etilenglicol, dimetil y dietiléter de di- y trietilenglicol y 1,3-dietiléter de glicerina;
3. Los poliglicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol;
4. Los ω, ω' -dihidroxi alcanos con 4 a 6 átomos de carbono, tales como butilenglicol-(1,4) o hexilenglicol-(1,6);
5. Las lactonas, los ésteres cíclicos del ácido carbónico y los éteres cíclicos, por ejemplo, los derivados alifáticos, tales como γ -butirolactona, etilen- y propilen-carbonato y tetrahydrofurano;
6. Los nitrilos; por ejemplo, los nitrilos alquílicos, tales como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, nitrilo del ácido metoxi- y etoxi-acético, β -hidroxi-, β -metoxi-, β -etoxi-, β -hidroxi-etoxi-, β -etoxi-etoxi-, β -propoxi- y β -butoxi-propionitrilo;
7. Las alquíl cetonas, por ejemplo, C_1-C_4 -alquil-mono- o -dicetonas, tales como acetona, metiletilcetona y acetilacetona;
8. Las dialquílformamidas, por ejemplo, dimetil- y dietilformamida;
9. Las lactamas de 5 y de 6 miembros; N-metilpirrolidona;
10. Las sulfonas de 5 miembros; por ejemplo, sulfolano y sulfoleno.

Disolventes preferentes son éster de metilo y éster de etilo del ácido cianacético y ácido acetoacético, éster de metilo y éster de etilo del ácido oxálico, malónico y succínico, acetato de metilglicol, dietilenglicol-mono- y -di-metiléter, 5 carbonato etilénico y propilénico, butilenglicol-(1,4), cianhidrina etilénica, metoxipropionitrilo o dietilenglicol.

De estos disolventes son, a su vez, especialmente adecuados el butilenglicol-(1,4) y etilencianhidrina.

Para lograr una reacción completa se efectúa la alquilación preferentemente en presencia de un aceptor de ácido, por 10 ejemplo, MgO , $NaHCO_3$ o de una amina terciaria, que está sustituida por restos rellenos. Aminas adecuadas se mencionan en gran cantidad en la patente británica 1 232 714. De entre 15 las aminas mencionadas es de destacar, ante todo, la triisopropanolamina. Las aminas terciarias empleadas como medios alcalinos se agregan en una cantidad de 5 a 50 moles-%, referido a la base de colorante (II) a cuaternizar.

La alquilación se puede realizar mezclando la solución o suspensión de la base de colorante (II) en el disolvente 20 a temperatura ambiente o hasta unos $100^{\circ}C$ con el sulfato dialquílico y calentando a continuación o bien manteniendo a esta temperatura. La temperatura de reacción se encuentra preferentemente entre 20 y $100^{\circ}C$, la duración de la reacción entre 0,5 hasta 12 horas.

25 El agente de alquilación se emplea especialmente en una cantidad de 1 a 4 moles por mol de base de colorante.

Es necesario que las soluciones de colorante listas para su empleo, según la presente invención, estén libres de sulfatos dialquílicos. El sulfato dialquílico en exceso se ha 30 de destruir, por lo tanto, una vez terminada la alquilación.

5 Esto se logra mediante calentamiento de la solución de reacción después de agregar una sustancia que reaccione con el sulfato dialquílico. Como tales sean mencionadas, por ejemplo, la glicerina y, preferentemente, el etilenglicol y el agua. Se calienta, por ejemplo, durante 1 hora a 80 hasta 100°C.

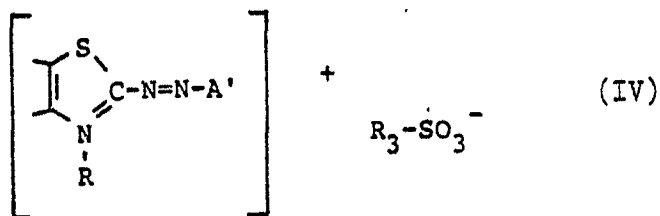
10 Si la alquilación se efectúa en un disolvente, que reaccione con el sulfato dialquílico más lentamente que la base de colorante, se puede destruir el sulfato dialquílico en exceso también mediante ulterior calentamiento de la solución de reacción después de la alquilación, por ejemplo, durante 1 a 6 horas a 80 hasta 100°C.

15 Se obtienen de esta manera directamente soluciones de colorante terminadas con un contenido en colorante de fórmula I de, por ejemplo, un 15 hasta 55 %, preferentemente un 20 hasta 35 %.

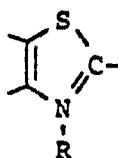
Se elimina una carga de las aguas residuales por la sal común, ya que el colorante de fórmula (I) ya no se aísla por salado.

20 Sorprendentemente se ha demostrado que los disolventes, que tienen sólo una reducida solubilidad en agua por el efecto solubilizante del colorante, dan soluciones que se pueden mezclar en cualquier proporción con agua.

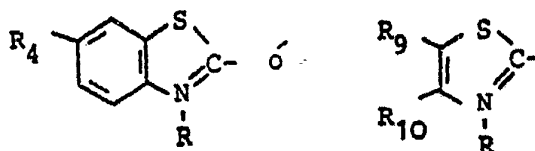
25 Un grupo preferente de colorantes, cuya solución concentrada se puede obtener ventajosamente según el nuevo procedimiento, corresponde a la fórmula general



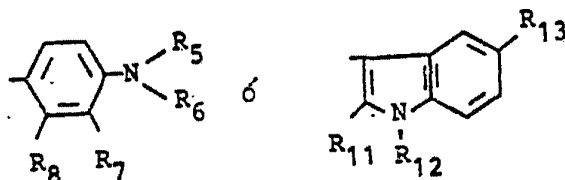
donde



significa un resto de fórmulas



- 5 donde R_4 significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo o fenilo, C_1-C_4 -alcoxi, C_1-C_4 -alcoxicarbonilo, C_1-C_4 -alquilcarbonilamino, fenoxi en caso dado sustituido por C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi o cloro, o fenoxisulfonilo,
- 10 R_9 significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo, nitro, o fenilo en caso dado sustituido por C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi o cloro y R_{10} significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilcarbonilo, C_1-C_4 -alquil-sulfonilo, benzoilo, carboxilo, C_1-C_4 -alquilo carbonilo, amino-carbonilo, donde A' significa un resto de las fórmulas



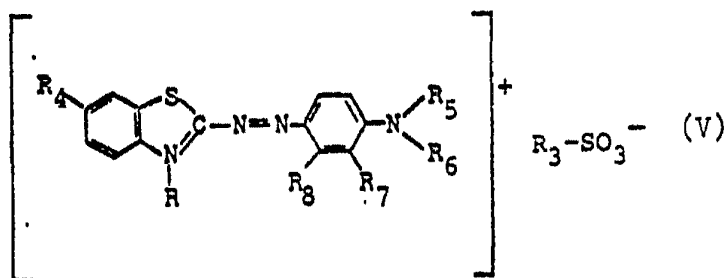
- 15 donde R_5 significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, C_1-C_4 -alcoxi, cloro, ciano, C_1-C_4 -alcoxicarbonilo, C_1-C_4 -alquilcarbonilo, mono- o di- C_1-C_4 -alquilamino, o fenilo en caso dado sustituido por C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -

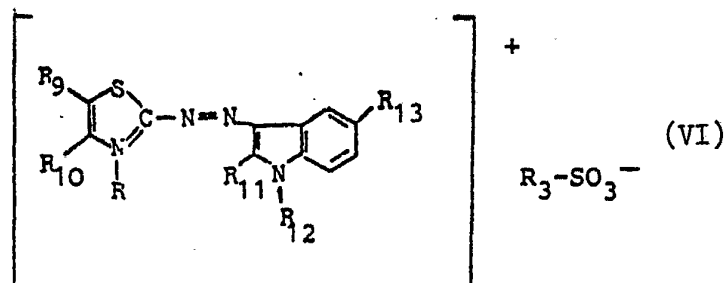
alcoxi o cloro, o bencilo, R_6 significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, C_1-C_4 -alcoxi, cloro, ciano, C_1-C_4 -alcoxicarbonilo, C_1-C_4 -alquilcarbonilo o bencilo, en caso dado sustituido por cloro, C_1-C_4 -alquilo o C_1-C_4 -alcoxi,
5 R_7 significa hidrógeno y R_8 significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi, cloro, bromo, C_1-C_4 -alquilcarbonilamino o nitro y R_6 con R_5 o con R_7 y N conjuntamente pueden formar un anillo de 5 ó 6 miembros, y R_{11} significa C_1-C_4 -alquilo, o fenilo, en caso dado sustituido por C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi o cloro,
10 R_{12} significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo en caso dado sustituido por hidroxilo, cloro, ciano, C_1-C_4 -alcoxi, C_1-C_4 -alquilcarbonilo, aminocarbonilo o amino y R_{13} significa hidrógeno, halógeno, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi o C_1-C_4 -alquilcarbonilamino, y donde R y R_3 tienen los significados indicados en la fórmula
15 (I).

Los grupos alquilo pueden estar sustituidos, por ejemplo, por uno ó dos de los restos descritos y los grupos fenilo por uno a tres de estos restos.

R_6 puede formar con R_5 y N conjuntamente, por ejemplo,
20 un anillo morfolino o piperidino, y con R_7 , N y el anillo bencénico anillado un anillo dihidroindólico o tetrahydroquinolínico.

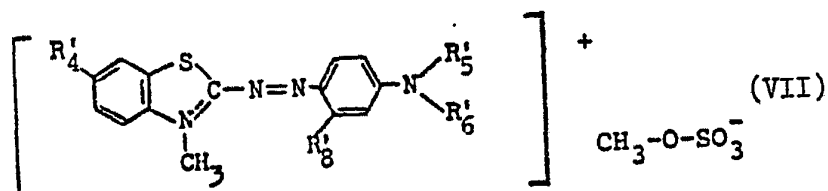
De entre los colorantes de fórmula (IV) tienen, a su vez, preferencia los colorantes de las fórmulas (V) y (VI).



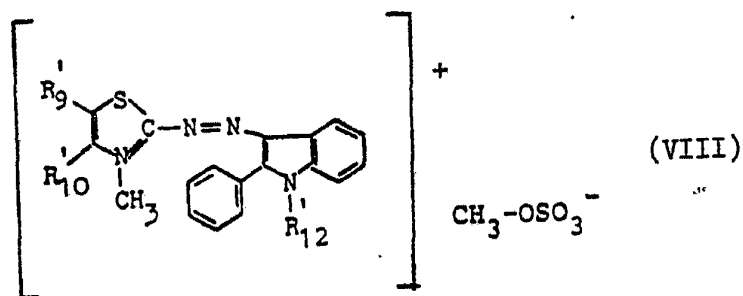


donde los sustituyentes tienen el significado indicado en la fórmula (IV).

Otros grupos a destacar, cuyas soluciones concentradas se pueden obtener ventajosamente según el nuevo procedimiento, corresponden a las fórmulas generales



donde R'_4 significa metoxi o etoxi, R'_5 significa metilo, etilo, propilo, butilo, bencilo, hidroxietilo o hidroxipropilo, R'_6 significa R'_5 y, además, fenilo y R'_8 significa hidrógeno, metilo, metoxi, cloro, bromo y nitro, y



donde R'_9 significa hidrógeno, metilo o fenilo, R'_{10} significa

hidrógeno, fenilo, metilo, nitro, ciano, acetilo, benzoilo, carboxilo o carboxilato y R'_{12} significa metilo, etilo, cianetilo, o aminopropilo.

5 A las soluciones de colorante se les pueden agregar, después de efectuada la alquilación, posteriores disolventes y diluyentes, por ejemplo, ácidos orgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido metoxiacético, ácido etoxiacético, ácido propiónico, ácido metoxipropiónico, ácido etoxipropiónico, ácido láctico, ácido diglicólico y alcoholes polivalentes y sus
10 ésteres y éteres.

Además también se pueden agregar emulsionantes, tales como productos de adición de óxido polietilénico a alcoholes de cadena larga, tales como alcohol estearílico o alcohol oleílico, o a fenoles, tales como nonilfenol o dodecilfenol.

15 Como operación de limpieza es posible un tratamiento de las soluciones de colorante con carbón activo, tierra de infusorios u óxido de aluminio.

Las soluciones de colorante son especialmente adecuadas para teñir poliacrilonitrilo y poliésteres ácidamente modificados y poliamidas.
20

Las soluciones de colorante se caracterizan por una muy buena estabilidad al almacenamiento, también a temperaturas bajas.

Ejemplo 1

25 20 partes en peso de la base azóica, que se obtiene por copulación de 2-amino-6-metoxibenzotiazol diazotado con dimetilánilina, se calientan con 50 partes en peso de etilencianhidrina y una parte en peso de óxido de magnesio bajo agitación

a 45°C. A esta temperatura se gotean 16 partes en peso de sulfato dimetílico y la mezcla de reacción se agita durante 3 horas a 45°C. Se forma una solución azul oscura. En el cromatograma de capa delgada ya no se puede demostrar después de este tiempo la base de colorante empleada como producto de partida. La solución se diluye con 50 partes en peso de agua y 10 partes en peso de ácido acético glacial y la solución se sigue agitando durante otra hora a 45°C para destruir el sulfato dimetílico en exceso. Se enfría entonces a temperatura ambiente y se separa por succión. En el filtro prácticamente no queda ningún residuo. Se obtienen 144 g de una solución de colorante, que tiñe los materiales textiles de poliacrilonitrilo en un azul claro con excelentes propiedades de solidez.

Ejemplo 2

33 partes en peso de la base colorante, que se obtiene en forma conocida por copulación de 2-amino-6-metoxibenzotiazol diazotado con etiloxietilanilina, se agitan con 50 partes en peso de butilenglicol-(1,4) y una parte en peso de óxido de magnesio y se calienta a 30°C. En el transcurso de 10 minutos se gotean 27,5 partes en peso de sulfato dimetílico y se agita ulteriormente durante 2 horas a 30°C. Después se le agregan a la mezcla de reacción nuevamente 0,5 partes en peso de óxido de magnesio y 5 partes en peso de sulfato dimetílico y se sigue agitando la solución nuevamente durante 1 1/2 horas a 30°C. En el cromatograma de capa delgada ya no se puede demostrar entonces el producto de partida. Se agregan 50 partes en peso de agua y la solución se sigue agitando durante 30 minutos a 26-28°C. A continuación se agregan 50 partes en peso y 40 partes en peso de etilenglicol y la solución se enfría bajo agitación a temperatura ambiente. Se separa por succión. En el filtro prácticamente

no queda ningún residuo. Se obtienen 257 partes en peso de una solución de colorante, que tiñe los materiales textiles de poliacrilonitrilo en un azul claro con excelentes propiedades de solidez.

5 Ejemplo 3

35 partes en peso de la base de colorante, que se obtiene por copulación de 2-amino-6-metoxibenzotiazol diazotado con etilhidroxipropilaniлина, se calientan en 50 partes en peso de butilenglicol-(1,4) y 6 partes en peso de bicarbonato sódico a 30°C. En el transcurso de 10 minutos se gotean a esta temperatura 27,5 partes en peso de sulfato dimetílico. Después de agitar durante 2 horas a 30°C se agregan nuevamente 2,5 partes en peso de bicarbonato sódico y 5 partes en peso de sulfato dimetílico y la mezcla de reacción se sigue agitando durante 2 horas a 30°C. Después de este tiempo ya no se puede demostrar en el cromatograma de capa delgada ningún producto de partida. La solución de colorante azul oscuro se diluye entonces con 50 partes en peso de agua y se sigue agitando aún durante 30 minutos a 27°C. La solución se mezcla con 75 partes en peso de agua y 20 13 partes en peso de ácido acético glacial. Después de enfriar a temperatura ambiente se separa por succión. En el filtro prácticamente no queda ningún residuo. Se obtienen 266 partes en peso de una solución de colorante, que tiñe los materiales textiles de poliacrilonitrilo en un azul claro con excelentes propiedades de solidez. 25

Ejemplo 4

20 partes en peso de la base azóica, que se obtiene por copulación de 2-amino-6-metoxibenzotiazol diazotado con dietilaniлина se calientan con 60 partes en peso de etilencian-

hidrina y una parte en peso de óxido de magnesio bajo agitación a 45°C. A esta temperatura se gotean 16 partes en peso de sulfato dimetílico y la mezcla de reacción se sigue agitando durante 3 horas a 45°C. En el cromatograma de capa delgada ya no se puede demostrar después de este tiempo ningún producto de partida. La solución se diluye con 30 partes en peso de agua, 10 partes en peso de ácido acético glacial y 10 partes en peso de etilenglicol y para destruir el sulfato dimetílico en exceso se sigue agitando la solución durante otra hora a 45°C. Después de enfriar a temperatura ambiente se filtra la solución azul oscura y se obtienen 144 partes en peso de una solución colorante, que tiñe los materiales textiles de poliacrilonitrilo en un azul claro con excelentes propiedades de solidez. Sustituyendo en el ejemplo de arriba las 10 partes en peso de etilenglicol por 10 partes en peso de 3-cloropropandiol se obtienen soluciones de colorante con propiedades similares.

Ejemplo 5

20 partes en peso de la base azóica, que se obtiene por copulación de 2-amino-6-metoxibenzotiazol diazotado con dimetilanilina, se agitan con 50 partes en peso de carbonato propilénico y se mezcla, gota a gota, con 16 partes en peso de sulfato dimetílico. La mezcla de reacción se calienta a 100°C y se agita durante 6 horas a esta temperatura. Se diluye con 50 partes en peso de etilencianhidrina y se deja enfriar a temperatura ambiente. La solución de colorante azul oscura se filtra.

En el filtro no queda prácticamente ningún residuo. Se obtienen 150 partes en peso de una solución de colorante, que tiñe los materiales textiles de poliacrilonitrilo en un azul claro con excelentes propiedades de solidez.

Empleando como disolvente en lugar del propilencarbo-

nato la misma cantidad de acetonitrilo, cianacetato de metilo, metoxipropionitrilo u oxalato de dietilo se obtienen soluciones de colorante con propiedades similarmente buenas.

Ejemplo 6

5 20 partes en peso de la base azóica, que se obtiene por copulación de 2-amino-6-metoxibenzotiazol diazotado con dietilanolilina se calientan con 70 partes en peso de etilencianhidrina y 22 partes en peso de p-toluenosulfonato de metilo durante 3 horas a 100°C. Después de enfriar la solución se filtra.
10 Esta tiñe los materiales de poliacrilonitrilo en una tonalidad azul clara.

Ejemplo 7

15 20 partes en peso de la base azóica, que se obtiene por copulación de 2-amino-6-metoxibenzotiazol diazotado con N-etil-N-oxietilanolilina, se calientan con 70 partes en peso de etilencianhidrina y una parte en peso de óxido de magnesio a 45°C. A esta temperatura se gotean 14 partes en peso de sulfato dimetílico y la mezcla de reacción se sigue agitando durante 2 horas a 45°C. A la mezcla de reacción se le agregan otras 20
20 partes en peso de la base azóica y nuevamente una parte en peso de óxido de magnesio y se sigue agitando durante 15 minutos. Se gotean entonces nuevamente 14 partes en peso de sulfato dimetílico y la mezcla se calienta durante otras 2 horas a 45°C. En el cromatograma de capa delgada ya no se puede demostrar ningún pro
25 ducto de partida. La solución de colorante azul oscura se diluye con 110 partes en peso de agua y 40 partes en peso de etilenglicol y para destruir el exceso en sulfato dimetílico durante una hora a 45°C. Después de enfriar a temperatura ambiente se fil-

tra y se obtienen 278 partes en peso de una solución de colorante, que tñe los materiales textiles de poliacrilonitrilo en un azul claro con excelentes propiedades de solidez.

5 Empleando en ambas etapas de metilación en lugar de, en cada caso, una parte en peso de óxido de magnesio 4,2 partes en peso de bicarbonato sódico ó 2,7 partes en peso de carbonato sódico se obtienen soluciones de colorante con propiedades similarmente buenas.

Ejemplo 8

10 20 partes en peso de la base azóica, que se obtiene por copulación de 2-amino-6-metoxibenzotiazol y N-etil-N-oxietil anilina, se calientan con 70 partes en peso de metilglicolacetato a 80°C y se gotean 20 partes en peso de sulfato dimetílico. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a esta temperatura. Después de este tiempo ya no se puede apreciar en el cromatograma de capa delgada ningún producto de partida más. La solución se diluye entonces con 30 partes en peso de etilenglicol y se filtra. Se obtienen 135 partes en peso de una solución de colorante, que tñe los materiales textiles de poliacrilonitrilo en un azul claro con excelentes propiedades de solidez. Empleando 15 en lugar de metilglicolacetato metoxipropionitrilo, malonato de dietilo o cianacetato de metilo como disolvente, y trabajando 20 por lo demás en igual forma, se obtienen asimismo valiosas soluciones de colorante.

25 Ejemplo 9

 20 partes en peso de la base azóica, que se obtiene por copulación de 2-amino-6-metoxibenzotiazol diazotado y N-etil-N-etoxietilanilina se calientan con 70 partes en peso de oxalato de dietilo a 80°C y a esta temperatura se mezcla, gota a

gota, con 15 partes en peso de sulfato dimetílico. La mezcla de reacción se agita durante 3 1/2 horas a esta temperatura, se agregan nuevamente 5 partes en peso de sulfato dimetílico y se sigue agitando durante otras 1 1/2 horas a 80°C. Después de esto ya no se puede apreciar en el cromatograma de capa delgada ningún producto de partida más. La solución se mezcla entonces con 30 partes en peso de oxipropionitrilo, se enfría a temperatura ambiente y se filtra. Se obtienen 135 partes en peso de una solución de colorante, que tiñe el poliacrilonitrilo en tonalidades azules sólidas.

Empleando en el ejemplo de arriba en lugar de oxalato de dietilo dietilenglicoldimetiléter, propionitrilo, 3-metoxipropionitrilo, dimetilformamida, acetonitrilo, carbonato propiléxico, malonato de dietilo o acetoacetato de etilo y procediendo, por lo demás, en igual forma, se obtienen asimismo valiosas soluciones de colorante.

Ejemplo 10

33 partes en peso de la base azóica, que se obtiene por copulación de 2-amino-6-metoxibenzotiazol diazotado y N-etil-N-oxietilanilina, se agitan con 50 partes en peso de dietilenglicolmonometiléter y 6 partes en peso de bicarbonato sódico. A 25°C se gotean en el transcurso de 15 minutos 27,5 partes en peso de sulfato dimetílico y la mezcla de reacción se agita durante la noche a temperatura ambiente. A la mañana siguiente se agregan 100 partes en peso de agua y se agita durante 30 minutos a 25°C. Se agregan entonces otras 40 partes en peso de dietilenglicolmonometiléter y la solución se filtra. Se obtienen 257 partes en peso de una solución de colorante, que tiñe los materiales textiles de poliacrilonitrilo en un azul claro.

Empleando en lugar del dietilenglicolmonometiléter la misma cantidad de dietilenglicol y procediendo, por lo demás, en igual forma, se obtiene asimismo una valiosa solución de colorante.

Ejemplo 11

5 20 partes en peso de la base azóica, que se obtiene por copulación de 2-amino-6-metoxibenzotiazol diazotado y N-etil-N-hidroxi propil anilina, se agitan con 70 partes en peso de etilencianhidrina y una parte en peso de óxido de magnesio y se calienta a 45°C. A esta temperatura se gotean 14 partes en peso
10 de sulfato dimetílico y la mezcla de reacción se agita durante 2 horas a 45°C. Se agregan entonces nuevamente 20 partes en peso de la base azóica y una parte en peso de óxido de magnesio. Después de agitar durante 15 minutos se gotean 14 partes en peso
15 de sulfato dimetílico, la mezcla de reacción se agita durante otras dos horas a 45°C y después se enfría a temperatura ambiente. Después de este tiempo ya no se puede demostrar en el cromatograma de capa delgada ningún producto de partida más. La solución azul oscura se diluye con 130 partes en peso de agua y 20
20 partes en peso de etilenglicol y se calienta, para destruir totalmente el sulfato dimetílico en exceso, aún durante una hora a 45°C. La solución se filtra. Se obtienen 275 partes en peso de una solución de colorante, que tiñe los materiales textiles de poliacrilonitrilo en un azul claro con excelentes solideces.

Empleando como agente aceptor de ácido en ambas etapas
25 de metilación en lugar de, en cada caso, una parte en peso de óxido de magnesio, 4,2 partes en peso de bicarbonato sódico ó 2,7 partes en peso de carbonato sódico, y procediendo por lo demás en igual forma, se obtienen asimismo valiosas soluciones de colorante.

Ejemplo 12

35 partes en peso de la base azóica, que se obtiene por copulación de 2-amino-6-metoxibenzotiazol diazotado y N-etil-N-hidroxipropil-anilina, se calientan con 50 partes en peso de dietilenglicol y una parte en peso de óxido de magnesio a 30°C. En el transcurso de 15 minutos se gotean 27,5 partes en peso de sulfato dimetílico y se sigue agitando la mezcla de reacción durante 2 horas a 30°C. Se agregan entonces nuevamente 0,5 partes en peso de óxido de magnesio y 10 partes en peso de sulfato dimetílico y se sigue agitando durante otras 2 horas a 30°C. Después de este tiempo ya no se puede demostrar, según el cromatograma de capa delgada, ningún producto de partida más. La solución de colorante se mezcla con 50 partes en peso de agua, se agita aún durante 10 minutos a 30°C y se agregan entonces 45 partes en peso de butilenglicol y 46 partes en peso de agua. Después de filtrar se obtienen 266 partes en peso de una solución de colorante, que tiñe los materiales de poliacrilonitrilo en tonalidades azul claro.

Empleando en lugar de dietilenglicol el dietilenglicol monometiléter como disolvente, y procediendo, por lo demás, en igual forma, se obtiene una solución de colorante similarmente valiosa.

Ejemplo 13

20 partes en peso de la base azóica, que se obtiene por copulación de 2-aminotiazol diazotado y 1-metil-2-fenilindol se calientan con 40 partes en peso de etilencianhidrina y 5 partes en peso de triisopropanolamina a 80°C y se gotean 15 partes en peso de sulfato dimetílico. La mezcla de reacción se agita durante 3 horas a esta temperatura. Después de este tiempo ya no se puede demostrar en el cromatograma de capa delgada ningún

producto de partida más. La solución se diluye entonces con 20 partes en peso de agua y 5 partes en peso de ácido acético glacial, se enfría a temperatura ambiente y se filtra. Se obtienen 95 partes de una solución de colorante, que tiñe los materiales textiles de poliacrilonitrilo en un rojo tirando a amarillo con excelentes propiedades de solidez.

Ejemplo 14

20 partes en peso de la base azóica, que se obtiene por copulación de 2-aminotiazol diazotado y 1-metil-2-fenilindol se calientan con 20 partes en peso de etilencianhidrina y 10 partes en peso de triisopropanolamina a 100°C. A esta temperatura se gotean 5 partes en peso de sulfato dietílico y la mezcla de reacción se agita durante 2 horas a 100°C. Se gotean entonces 15 partes en peso de sulfato dimetílico y la mezcla de reacción se sigue agitando durante 2 horas a 100°C. Después de este tiempo ya no se puede demostrar en el cromatograma de capa delgada ningún producto de partida más. La solución de reacción se mezcla con 35 partes en peso de agua y 5 partes en peso de ácido acético glacial y después de enfriar a temperatura ambiente se filtra. Se obtienen 105 partes en peso de una solución de colorante, que tiñe los materiales textiles de poliacrilonitrilo en un rojo tirando a amarillo con excelentes propiedades de solidez.

Ejemplo 15

25 20 partes en peso de la base azóica, que se obtiene por copulación de 2-aminotiazol diazotado y 1-etil-2-fenilindol, se calientan con 70 partes en peso de etilencianhidrina a 100°C y se gotean 20 partes en peso de sulfato dietílico. La mezcla de reacción se agita durante 6 horas a esta temperatura y se di-

luye entonces con 10 partes en peso de etilenglicol. Para destruir el sulfato dietílico en exceso se agita entonces durante otra hora a 100°C, la solución se enfría y se filtra. Se obtienen 115 partes en peso de una solución de colorante, que tiñe los materiales de poliacrilonitrilo en un rojo sólido tirando a amarillo.

Empleando en lugar de la etilencianhidrina la misma cantidad de propilencarbonato o triacetina, se obtienen asimismo valiosas soluciones de colorante.

10 Ejemplo 16

20 partes en peso de la base azúca empleada en el ejemplo 15 se calientan con 70 partes en peso de metoxipropionilo a 100°C y se agregan 26 partes en peso de p-toluenosulfonato de etilo. La mezcla de reacción se calienta durante 3 horas a 100°C, se introducen nuevamente 5 partes en peso de p-toluenosulfonato de etilo y se agita durante otras 2 horas a 110°C. La mezcla de reacción se diluye entonces con 30 partes en peso de etilencianhidrina, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra. Se obtienen 145 partes en peso de una solución de colorante, que tiñe los materiales textiles de poliacrilonitrilo en un rojo tirando a amarillo con excelentes propiedades de solidez.

Ejemplo 17

20 partes en peso de la base de colorante empleada en el ejemplo 15 se calientan con 70 partes en peso de etilencianhidrina a 100°C y se introducen 23 partes en peso de p-toluenosulfonato de metilo. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a 100°C. Después no se puede demostrar en el cromat-

tograma de capa delgada ningún producto de partida más. La solución se sigue agitando con 30 partes en peso de etilencianhidrina, se enfría a temperatura ambiente y se filtra. Se obtienen 140 partes en peso de una solución de colorante, que tinte los materiales de poliacrilonitrilo en un rojo tirando a amarillo.

Empleando en lugar de 70 partes en peso de etilencianhidrina la misma cantidad en peso de metoxipropionitrilo, propilencarbonato, metilglicolacetato, propionitrilo, oxalato de dietilo, cianacetato de metilo, succinato de dietilo, acetato de etilo o carbonato etilénico, y procediendo por lo demás en igual forma, se obtienen asimismo valiosas soluciones de colorante.

Empleando las bases de colorante azóico mencionadas en la tabla a continuación como productos de partida y procediendo según uno de los ejemplos anteriormente indicados, se obtienen asimismo valiosas soluciones de colorante.

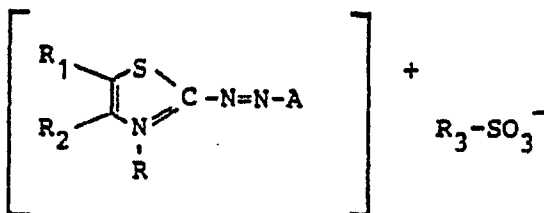
Componente diazóico	Componente de copulación	Tonalidad de color sobre poliacrilonitrilo
2-amino-6-metoxibenzotiazol	N-butil-N-hidroxi-etil-anilina	azul
2-amino-6-etoxibenzotiazol	N-metil-N-hidroxi-etil-anilina	azul
2-amino-6-metoxibenzotiazol	N,N-dihidroxi-etilanilina	azul
2-amino-6-metoxibenzotiazol	N-etil-N-β-dimetilamino-etilanilina	azul
2-amino-6-etoxibenzotiazol	N-metil-N-cianetil-anilina	azul tirando a rojo

	Componente diazónico	Componente de copulación	Tonalidad de color sobre poliacrilonitrilo
5	2-amino-6-metoxibenzotiazol	bis-(2,3-dihidroxipropil)-anilina	azul
	2-amino-6-etoxibenzotiazol	etil-fenilbencilamina	azul
10	2-amino-6-acetilaminobenzotiazol	3-(N-etil-N-hidroxi-etil)-aminotolueno	azul
	2-amino-6-metoxibenzotiazol	N-etil-3-tolilbencilamina	azul
15	2-amino-6-metoxibenzotiazol	fenildibencilamina	azul
	2-amino-6-metoxibenzotiazol	3-tolil-dibencilamina	azul
	2-amino-6-etoxibenzotiazol	3-dietilamino-1-etoxibenceno	azul
20	2-amino-6-etoxibenzotiazol	N,N-dietil-3-cloroanilina	azul
	2-aminotiazol	N,N-dietil-3-cloroanilina	azul tirando a rojo
25	2-amino-6-metoxibenzotiazol	1,2-dimetilindol	rojo tirando a azul
	2-aminotiazol	1-etil-2-metilindol	rojo tirando a amarillo
30	2-aminotiazol	1,2-dimetilindol	rojo tirando a amarillo
	2-aminotiazol	1-cianetil-2-fenilindol	rojo tirando a amarillo
	2-aminotiazol	1-butil-2-fenilindol	rojo tirando a amarillo
	6-metoxi-2-aminobenzotiazol	1-metil-2-fenilindol	burdeos tirando a azul

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

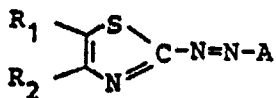
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de soluciones concentradas estables de colorantes básicos, de fórmula

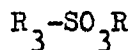


5 donde R significa un resto alquilo, R₁ y R₂, independientes entre sí, significan hidrógeno, un sustituyente no ionógeno o un grupo carboxilo, o ambos, juntos, un anillo bencénico anillado, en caso dado sustituido, A significa el resto de un componente de copulación y R₃ significa un resto arilo o R-O-, caracterizado porque bases de colorante de fórmula

10

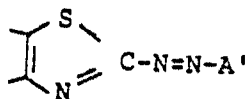


se hacen reaccionar con ésteres de ácido sulfúrico o ácidos arilsulfónicos de fórmula

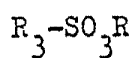


15 en aquellos disolventes orgánicos total o parcialmente miscibles con agua, que bajo las condiciones de cuaternización no reaccionen o sólo más lentamente con los ésteres que las bases de colorante.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque bases de colorante de fórmula

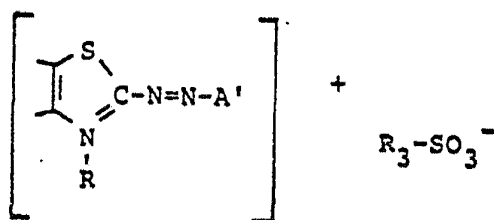


se hacen reaccionar con ésteres de fórmula

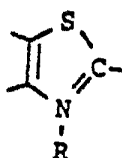


a colorantes de fórmula

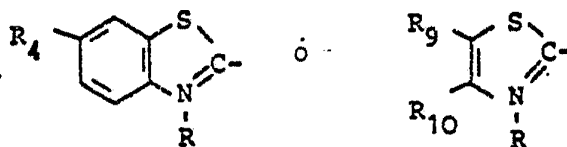
5



donde



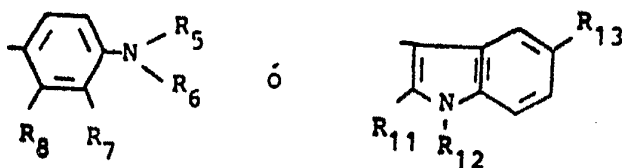
significa un resto de fórmulas



10

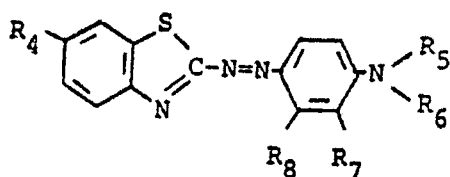
donde R_4 significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo, en caso dado sustituido por hidróxi o fenilo, C_1-C_4 -alcoxi, C_1-C_4 -alcoxicarbonilo, C_1-C_4 -alquilcarbonilamino, fenoxi en caso dado sustituido

por C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi o cloro, o fenoxisulfonilo, R₉ significa hidrógeno, C₁-C₄-alquilo, nitro, o fenilo en caso dado sustituido por C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi o cloro y R₁₀ significa hidrógeno, C₁-C₄-alquilcarbonilo, C₁-C₄-alquilsulfonilo, benzoilo, carboxilo, C₁-C₄-alquiloxicarbonilo, aminocarbonilo, donde A' significa un resto de las fórmulas

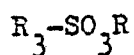


donde R₅ significa hidrógeno, C₁-C₄-alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, C₁-C₄-alcoxi, cloro, ciano, C₁-C₄-alcoxicarbonilo, C₁-C₄-alquilcarbonilo, mono- o di-C₁-C₄-alquilamino, o fenilo en caso dado sustituido por C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi o cloro, o bencilo, R₆ significa hidrógeno, C₁-C₄-alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, C₁-C₄-alcoxi, cloro, ciano, C₁-C₄-alcoxicarbonilo, C₁-C₄-alquilcarbonilo o bencilo, en caso dado sustituido por cloro, C₁-C₄-alquilo o C₁-C₄-alcoxi, R₇ significa hidrógeno y R₈ significa hidrógeno, C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi, cloro, bromo, C₁-C₄-alquilcarbonilamino o nitro y R₆ con R₅ o con R₇ y N conjuntamente pueden formar un anillo de 5 ó 6 miembros, y R₁₁ significa C₁-C₄-alquilo, o fenilo, en caso dado sustituido por C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi o cloro, R₁₂ significa hidrógeno, C₁-C₄-alquilo en caso dado sustituido por hidroxilo, cloro, ciano, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alquilcarbonilo, aminocarbonilo o amino y R₁₃ significa hidrógeno, halógeno, C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi o C₁-C₄-alquilcarbonilamino, y donde R y R₃ tienen el significado indicado en la reivindicación 1.

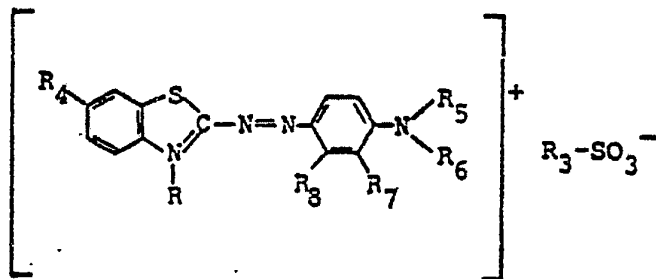
3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque bases de colorante de fórmula



5 se hacen reaccionar con ésteres de fórmula

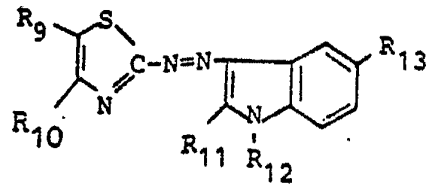


a colorantes de fórmula

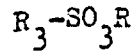


10 donde los símbolos tienen los significados indicados en las reivindicaciones 1 y 2.

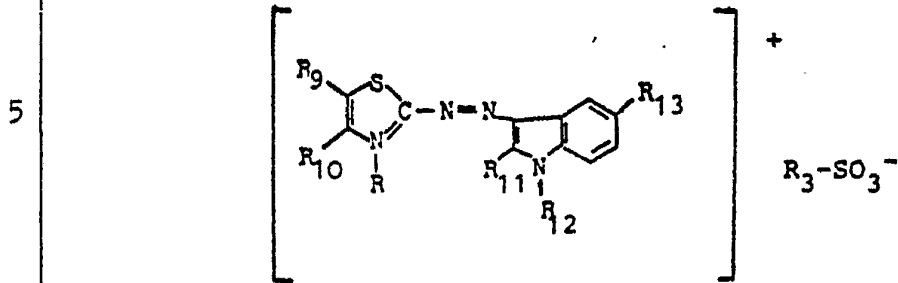
4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque bases de colorante de fórmula



se hacen reaccionar con ésteres de fórmula



a colorantes de fórmula



donde los símbolos tienen los significados indicados en las reivindicaciones 1 y 2.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de una amina terciaria, que está sustituida por restos que rellenan el espacio, preferentemente con triisopropanolamina.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como éster se emplea un sulfato dialquílico.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se emplean 1 a 4 moles de sulfato dialquílico por mol de base de colorante.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, carac-

terizado porque después de la reacción el sulfato dialquílico en exceso se destruye mediante adición de una sustancia que reaccione con el sulfato dialquílico.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se agrega etilenglicol o agua.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente se emplea butilenglicol-(1,4) o etilencianhidrina.

10 11.- Procedimiento para la obtención de soluciones concentradas estables de colorantes básicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 ABR. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

