

Int. Cl.: C07D; C09B

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.
 CLASE _____
 SUBCLASE _____

400321

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES AZOICOS
 LIBRES DE GRUPOS ACIDO SULFONICO Y ACIDO CARBO
 XILICO.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
 residente en Imperial Chemical House, Millbank,
 Londres, S.W.1., Inglaterra.

5. Esta invención se relaciona con un
 procedimiento para preparar nuevos colorantes que son
 valiosos para la coloración de materiales poliméricos
 en forma de fibras, películas, hilos o cintas y, en
 particular, de materiales poliméricos consistentes en

**POOR
 QUALITY**

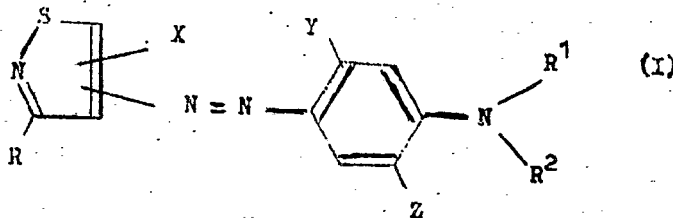


400321

poliésteres, poliamidas, ésteres de celulosa y polímeros y copolímeros de acrilonitrilo y dicianoetileno.

De acuerdo con la invención se proporcionan colorantes azoicos, libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, de fórmula:

5.



en la que X es un átomo de halógeno o un grupo ciano, R es un grupo alquilo o un grupo arilo, Y es hidrógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior, cloro, bromo o acilamina, en particular un grupo acilamino de fórmula -NHCOT^2 en la que T es hidrógeno o alquilo inferior, Z es hidrógeno, alquilo inferior o alcoxi inferior, R^1 es hidrógeno o un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido y R^2 es un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido.

10.

15.

El grupo azoico puede estar unido tanto a la posición 4 como a la 5 del anillo isotiazol, ocupando el grupo X cualquiera de las posiciones libres 4 ó 5, pero es preferible que el grupo azóico esté en



400321

la posición 5.

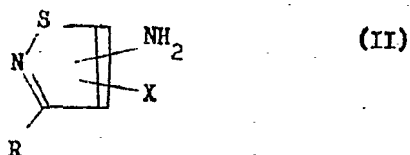
Por el término alquilo inferior o alcoxi inferior, se quiere dar a entender un grupo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

5. Como ejemplos de grupos que pueden estar representados por R, se mencionan los grupos alquilo, tales como los grupos metilo, etilo, n-propilo e isopropilo y los grupos arilo, tales como fenilo y o-, m-, y p-tolilo.
10. Como ejemplos de grupos representados por X pueden mencionarse los átomos de cloro o bromo o los grupos ciano.
15. Como ejemplos de los radicales alquilo inferior, opcionalmente sustituidos, representados por R^1 y R^2 , pueden mencionarse los grupos hidroxialquilo inferior, tales como beta-hidroxietilo y beta- ó gamma-hidroxipropilo, alcoxi(inferior)alquilo(inferior) tales como beta-(metoxi ó etoxi)etilo y gamma-metoxipropilo, cianoalquilo(inferior) tal como beta-cianoetilo,
20. arilalquilo(inferior) tal como bencilo y beta-feniletilo, aciloxialquilo(inferior) tal como beta-acetoxietilo, alcoxi(inferior) carbonilalquilo(inferior) tal como beta-metoxi-carboniletilo, hidroxialcoxi(inferior)alquilo(inferior) tal como beta-(beta'-hidroxietoxi)etilo, alcoxi-
25. (inferior) alcoxi(inferior)alquilo(inferior) tal como

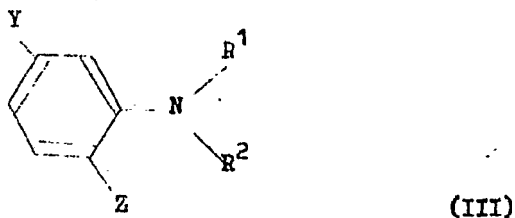


beta-(beta'-metoxietoxi)etilo y alcoxi(inferior) alcoxi (inferior)carbonilalquilo(inferior) tal como beta-(beta'-metoxietoxicarbonil)etilo.

5. Los colorantes de fórmula I pueden prepararse mediante el procedimiento de esta invención, el cual se caracteriza por la diazotación de una amina de fórmula:



10. y la copulación del compuesto de diazonio, con un compuesto de fórmula:



en donde Y, Z, R¹ y R² se definen como anteriormente.

15. Las aminas de fórmula II son en general compuestos conocidos que pueden diazotarse convenientemente mediante la adición de nitrito sódico a una solución o dispersión de la amina en un ácido inorgánico fuerte o una solución acuosa de la misma o mediante agitación de la amina con ácido nitrosilsulfúrico y aña-



400321

- diendo la solución ó dispersión resultante del compuesto diazónico a una solución del componente de copulación en agua o una mezcla de agua en un líquido orgánico miscible con agua, ajustando si es necesario el pH de la mezcla para facilitar la reacción de copulación, aislándose finalmente el colorante resultante mediante métodos convencionales.
- 5.

- Como ejemplos de componentes de copulación de fórmula III, pueden mencionarse las arilaminas tales como N,N-dietilanilina, N,N-dimetilanilina, morfolinoanilina, N,N-bisacetoxietilanilina, N-beta-cianoetil-N-beta-hidroxi-etil-m-toluidina, 2-metoxi-5-acetamido-N-[beta-(beta'-metoxietoxicarbonil)etil]anilina y m-acetamido-N,N-dietilanilina, 2-metoxi-5-acetamido-[beta-(beta'-metoxietoxicarbonil)-etil]-N-etilanilina, N-beta-cianoetil-N-etilanilina, N-beta-(metoxicarbonil)etil-N-etilanilina y 5-propionamido-N,N-bis[beta-etoxicarbonilet]anilina.
- 10.
- 15.

- Los colorantes de la invención pueden aplicarse como tintes dispersos a fibras de poli-acrilonitrilo, poliamida, éster de celulosa o, en particular, de poliéster y se utilizan preferiblemente en forma finamente dividida y en presencia de un agente dispersante. Los preparados adecuados de colorantes pueden producirse mediante métodos conocidos, por ejemplo,
- 20.
- 25.



400321

5. moliendo el colorante bien en forma seca o bien en forma húmeda como sin la adición de agente dispersante. El teñido puede efectuarse a partir de baños de teñido ácidos, neutros o ligeramente alcalinos (es decir, a un pH de 3 a 8) a temperaturas comprendidas entre 70 y 100°C si se desea con el empleo de un agente de hinchamiento, o a una temperatura superior a 100°C a presión superatmosférica.

10. La invención se ilustra, pero no se limita, mediante los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se expresan en peso a menos que se diga lo contrario.

EJEMPLO I

15. Se agitan 1,59 partes de 3-metil-4-nitro-5-aminoisotiazol con una solución de 20 partes de ácido acético, 3,0 partes de ácido clorhídrico concentrado y 15 partes de agua. La mezcla se enfría a 10 - 15°C. Se añaden a la mezcla 0,69 partes de nitrito sódico en 5 partes de agua. La solución diazónica resultante se filtra y el filtrado se añade a una solución de 1,32 partes de N,N-dimetilanilina en 50 partes de agua y 1,5 partes de ácido clorhídrico concentrado enfriado a 0 - 5°C. El colorante resultante se aísla mediante

20.



- 7 -

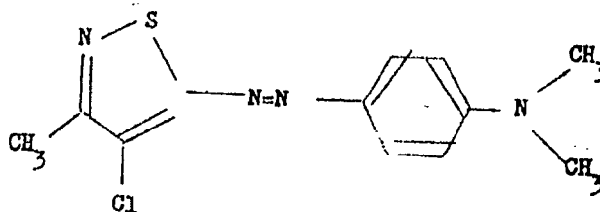
400321

filtración después de ajustar el pH a 4,0 con acetato sódico. Después de lavar con agua, el colorante se seca a 40°C bajo vacío.

El colorante corresponde a la fórmula:

5,

mula:



Durante esta preparación, el grupo nitro es reemplazado por un átomo de cloro del ácido clorhídrico. Si se utiliza ácido sulfúrico en lugar de ácido clorhídrico, el grupo nitro, permanece intacto. Puede obtenerse el mismo colorante partiendo del correspondiente 4-cloro-isotiazol.

10.

Cuando se aplica a materiales textiles de poliésteres aromáticos, a partir de una dispersión acuosa, el colorante produce una tonalidad escarlata de excelentes propiedades de solidez.

15.

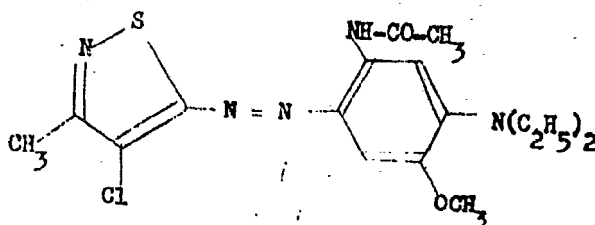


400321

EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, pero empleando como componente de copulación, 2,48 partes de 2-metoxi-5-acetilamino-N,N-dietilanilina. El colorante obtenido corresponde a la fórmula:

5.



El colorante tiñe el tereftalato de polietileno con una tonalidad rojo brillante, mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

10.

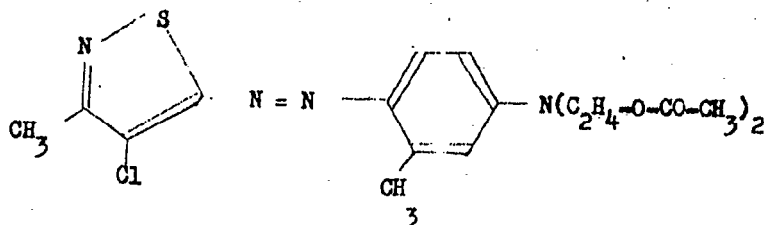
EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, empleando como componente de amina 1,49 partes de 3-metil-4-cloro-5-amino-isotiazol y como componente de copulación 2,92 partes de N,N-bis(acetoxietil)-m-toluidina. El colorante obtenido corresponde a la fórmula:

15.



400321

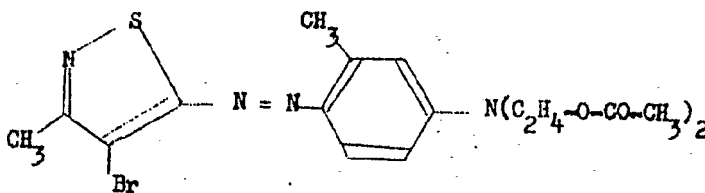


Este colorante tiñe el tereftalato de polietileno con una tonalidad escarlata brillante.

EJEMPLO 4

5.

Se repite el procedimiento el ejemplo 4, pero empleando como componente de amina 1,93 partes de 3-metil-4-bromo-5-amino-isotiazol. El colorante obtenido corresponde a la fórmula:



10.

Este colorante tiñe el tereftalato de polietileno en una tonalidad escarlata brillante.

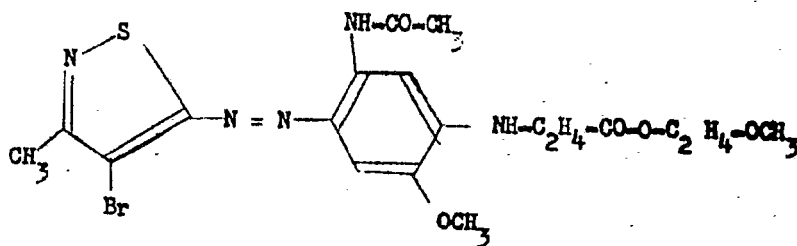


400321

EJEMPLO 5

Se repite el procedimiento del ejemplo 5 empleando como componente de copulación 3,25 partes de 2-metoxi-5-acetilamina-N-[beta(beta'-metoxietoxicarbonil)etil]anilina. El colorante obtenido corresponde a la fórmula:

5.



Este colorante tinte el tereftalato de polietileno en una tonalidad rojo azulada brillante.

10.

EJEMPLO 6

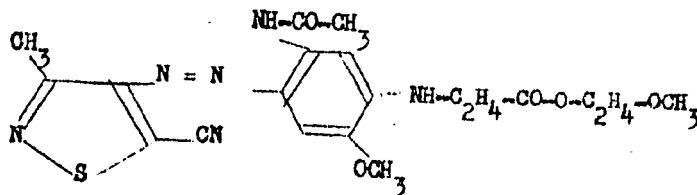
Se añaden 0,76 partes de nitrito sódico a 9,2 partes de ácido sulfúrico y la mezcla se agita, se calienta a 70°C y se enfria entonces a 50°C. Se añaden entonces, gota a gota, 10 partes de una mezcla que contiene 14 % de ácido propiónico y 86 % de ácido acético dejando que la temperatura se eleve a 15°C y manteniéndose a esta temperatura durante la adición. La

15.



400321

- solución se enfria entonces a -5°C y se añaden 1,2 partes de 3-metil-4-amino-5-ciano-isotiazol. Se añaden 10 partes más de la mezcla ácida y la solución se agita durante 75 minutos a 5°C . Se añaden entonces otras 10 partes de la mezcla ácida y la mezcla se agita durante 1 hora. Se agregan 0,1 partes de urea para separar el nitrilo en exceso dejando una solución diazónica clara. La solución diazónica se añade, gota a gota, a $0,5^{\circ}\text{C}$, a una solución de 3,1 partes de 2-metoxi-5-acetilamino-N-[beta-(beta-metoxietoxicarbonil)-etil]anilina en 50 partes de agua, 6 partes de ácido clorhídrico 2N y 250 partes de hielo. El pH se ajusta con acetato sódico a 4 y el tinte se aísla por filtración. Después de lavar con agua, el colorante se seca a 80°C bajo vacío. El colorante corresponde a la fórmula:
- 5.
- 10.
- 15.





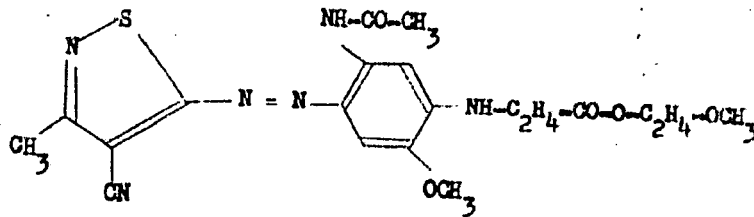
- 12 -

400321

Este colorante tiñe el tereftalato de polietileno en una tonalidad rojo azulada.

EJEMPLO 7

5. Se repite el procedimiento del ejemplo 6, pero empleando, como componente de amina 3-metil-4-ciano-5-aminoisotiazol. El colorante obtenido corresponde a la fórmula:



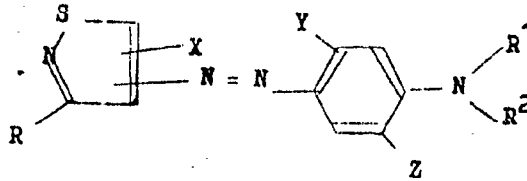
10. El colorante tiñe el tereftalato de polietileno en una tonalidad rojo azulada.

EJEMPLOS 8 A 13

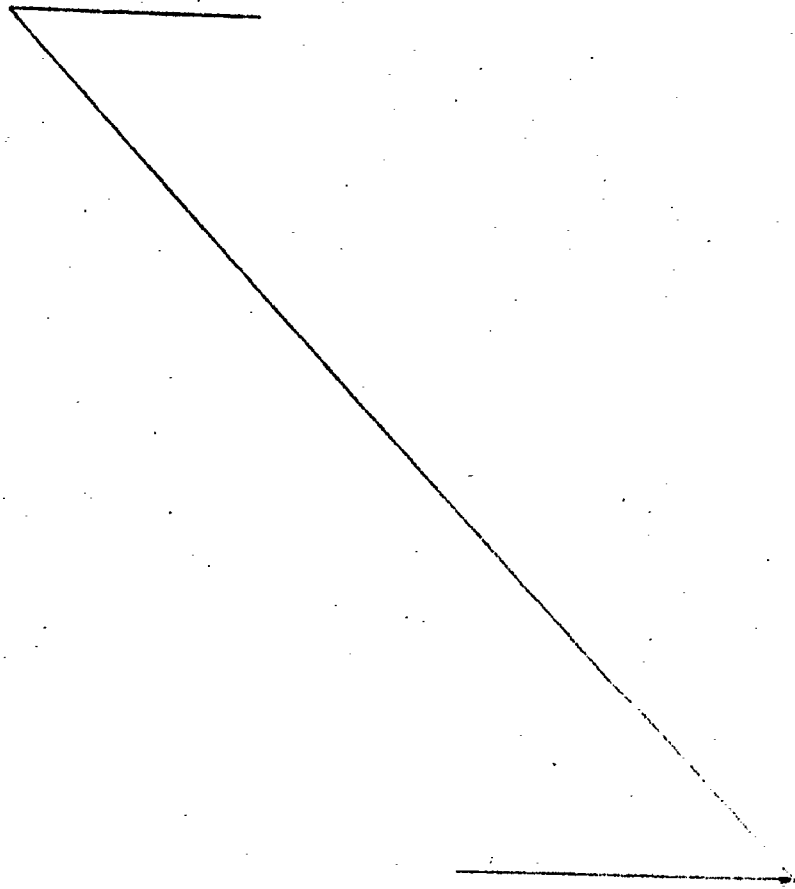
Mediante el método del ejemplo 1, se preparan otros colorantes de fórmula:



400321



5. empleando las aminas y componentes de copulación apropiados. Los ejemplos adicionales están tabulados a continuación, mostrando la columna final la tonalidad obtenida sobre un material textil de tereftalato de polietileno.



400321

400321

T A B L A

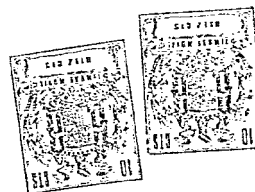
Ejemplo	R	X	Y	Z	R ¹	R ²	Tonalidad
8	CH ₃	Cl	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₄ OCH ₃	rojo-azulado
9	CH ₃	CN	NHCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₄ OCH ₃	azul
10	C ₆ H ₅	Cl	NHCOCH ₃	OCH ₃	H ₈₈	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₄ OCH ₃	rojo-azulado
11	CH ₃	CN	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	naranja
12	CH ₃	CN	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ COOCH ₃	escarlata
13	CH ₃	CN	NHCOCH ₂ H ₅	H	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	violeta

400321

- 14 -

T A B L A

Ejemplo	R	X	Y	Z	
8	CH ₃	Cl	NHCOCH ₃	OCH ₃	
9	CH ₃	CN	NHCOCH ₃	OCH ₃	C
10	C ₆ H ₅	Cl	NHCOCH ₃	OCH ₃	
11	CH ₃	CN	H	H	C
12	CH ₃	CN	H	H	C
13	CH ₃	CN	NHCOC ₂ H ₅	H	C ₂ H ₄ CO



400321

Z	R ¹	R ²	Tonalidad
OCH ₃	H	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₄ OCH ₃	rojo-azulado
OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₄ OCH ₃	azul
OCH ₃	H&&	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₄ OCH ₃	rojo-azulado
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	naranja
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ COOCH ₃	escarlata
H	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	violeta

400321



NOTA

que cierra

Descrita suficientemente la natu-

raleza del invento así como la forma de realizarlo en

la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones

5. anteriormente indicadas son susceptibles de modificacio-

nes de detalle en cuanto no alteren su principio fun-

damental. También se hace constar que el invento corres-

ponde a una solicitud de patente presentada en Inglate-

rra el 1 de marzo de 1971 con el Nº 5668/71, acogiénd-

10. se por lo tanto a los beneficios que conceden los Con-

venios Internacionales en vigor, siendo lo que constitu-

ye la esencia del referido invento y por lo que se soli-

cita una Patente de Invención por 20 años en España, so-

bre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES AZOICOS LI-

15. BRES DE GRUPOS ACIDO SULFONICO Y ACIDO CARBOXILICO,

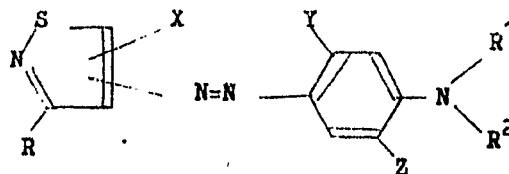
caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar co-

lorantes azóicos libres de grupos ácido sulfónico y ácido

carboxílico, de fórmula:

20.



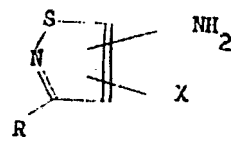


- 16 -
400321

en la que X es un átomo de halógeno o un grupo ciano;
 R es un grupo alquilo o arilo; Y es hidrógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior, cloro, bromo o acilamina, en particular un grupo acilamino de fórmula $-NHCOT^2$ en la que T es hidrógeno o alquilo inferior; Z es hidrógeno, alquilo inferior o alcoxi inferior; R^1 es hidrógeno o un radical alquilo inferior, opcionalmente sustituido, y R^2 es un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido; caracterizado porque comprende diazotar una amina de fórmula:

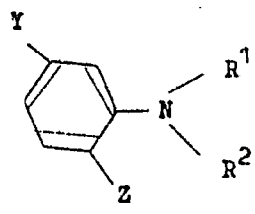
5.

10.



(II)

y copular el compuesto de diazonio con un compuesto de fórmula:



15. definiéndose, R, X, Y, Z, R^1 y R^2 como anteriormente.

2.- Procedimiento para preparar colorantes azóicos libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



- 17 -

400321

Esta Memoria consta de 17 hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 JUN. 1974

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández