

407541

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dd 24.375-SPAIN.

407541

Ent. Cl.: CO9B



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES
MONOAZOICOS SOLUBLES EN AGUA.

=====

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

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento
para preparar colorantes monoazóicos, útiles para aplicarse
a materiales textiles.

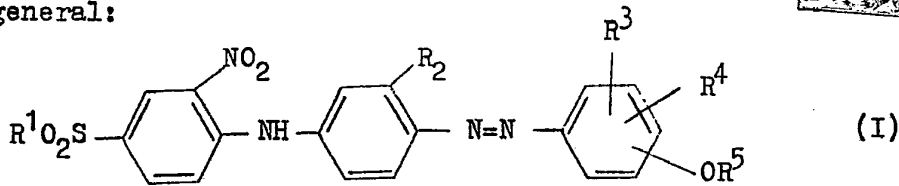
De acuerdo con la invención, se proporcionan colo-
5. rantes monoazóicos solubles en agua que tienen la fórmula

407541

- 2 -



general:



5. en la que R^1 representa hidroxilo, amino, alquilamino, di-
alquilamino, arilamino o sulfatoalquilamino, R^2 representa
hidrógeno, sulfamoilo, alquilsulfamoilo, arilsulfamoilo o
sulfo, R^3 representa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi,
 R^4 representa hidrógeno o alquilo y R^5 representa hidrógeno,
alquilo, acilo o arilsulfonilo, estando el grupo $-OR^5$ en la
posición 2 ó 4 con respecto al grupo azo y siendo elegidos
10. los sustituyentes R^1 y R^2 de forma tal que los colorantes
contengan un solo grupo sulfamoilo opcionalmente sustituido
y un solo grupo sulfo o sulfato.

15. Ejemplos de estructuras de colorantes de fórmula I
que contienen un solo grupo sulfamoil opcionalmente susti-
tuido y un solo grupo sulfo o sulfato, incluyen aquellas en
las que R^1 es hidroxilo y R^2 es sulfamoilo, alquilsulfamoilo
o arilsulfamoilo, aquellas en donde R^1 es amino, alquilamino,
dialquilamino o arilamino y R^2 es sulfo y aquellas en donde
 R^1 es sulfatoalquilamino y R^2 es hidrógeno.

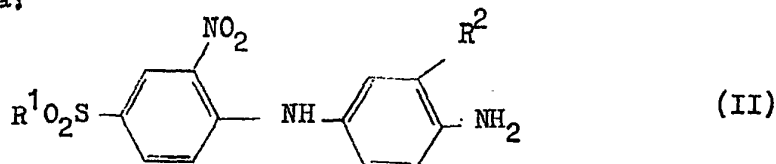
20. Los átomos de halógeno que pueden estar represen-
tados por R^3 incluyen átomos de cloro y de bromo. Los grupos
alquilo que pueden estar representados por R^3 , R^4 y R^5 y los
grupos alcoxi que pueden estar representados por R^3 , inclu-
yen grupos alquilo inferior y alcoxi inferior, es decir,
25. grupos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos
acilo que pueden estar representados por R^5 incluyen acetilo
y benzoilo. Los grupos arilsulfonilo que pueden estar repre-



sentados por R^5 incluyen bencenosulfonilo y p-toluenosulfonilo.

El procedimiento de la invención para preparar los colorantes monoazóicos comprende la diazotación de una amina de fórmula:

5.



en la que R^1 y R^2 se definen como anteriormente, la copulación del compuesto diazo resultante con un fenol de fórmula:



10.

y, si es necesario, la conversión del grupo hidroxilo a alcoxi, aciloxi o arilsulfoniloxi.

Las aminas de fórmula II pueden prepararse mediante reacción, empleando métodos ya establecidos, de 2-nitroclorobenceno-4-sulfonamida, o la correspondiente sulfonanilida y

15.

sulfonalquilamidas, con ácido p-fenilendiamina sulfónico, o mediante reacción de ácido 2-nitroclorobenceno-4-sulfónico con p-fenilendiamina sulfonamida o la correspondiente sulfonanilida y sulfonalquilamidas.

20.

Un tercer método para preparar las aminas de fórmula II consiste en hacer reaccionar 2-nitroclorobenceno-4-sulfonetanolamida con p-fenilendiamina seguido por la sulfatación de las 4-amino-2'-nitrodifenilamina-4'-sulfonetanolamidas resultantes.

25.

Los fenoles adecuados de fórmula III, para utilizarse en la fabricación de los colorantes de la invención, inclu-

407541⁴ -



yen fenol, m-cresol, o-cresol, p-cresol, o-clorofenol, 2,5-dimetilfenol, 6-cloro-3-metilfenol, 3,5-dimetilfenol, 2,6-dimetilfenol, 2-metoxifenol, 3-metoxifenol y 4-metoxifenol.

5. Los colorantes de la presente invención son particularmente adecuados para su aplicación a materiales textiles de poliamidas sintéticas, por ejemplo, nylon 66, nylon 6 y nylon 11, empleando cualquiera de los métodos generales conocidos para la aplicación de colorantes ácidos a dichos materiales. Los colorantes tienen excelentes propiedades de igualdad y proporcionan unas coloraciones amarillo-rojizas que tienen un elevado grado de solidez a los tratamientos en húmedo y a la luz.
- 10.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se indican en peso.

15.

EJEMPLO 1

- Se agita a 20°C, una solución de 16 partes de ácido 4-amino-2'-nitro-4'-sulfonamido-difenilamina-3-sulfónico en 200 partes de agua y 10 partes de una solución al 36 % de hidróxido sódico, y se añaden 25 partes de una solución 2 N de nitrito sódico. La mezcla se añade con agitación vigorosa, durante 20 minutos a 10-15°C a 24 partes de ácido clorhídrico al 36 % en 100 partes de agua. Después de agitar durante 1 hora a 10-15°C, la suspensión diazo se añade, durante 30 minutos, a 10-15°C, a una solución agitada de 4 partes de etanol en 100 partes de agua, 8 partes de solución de hidróxido sódico al 36 % y 8 partes de carbonato sódico. La agitación se continúa durante otra hora a 10-15°C, se ajusta el pH a 7 con ácido clorhídrico y el producto se filtra, se lava con una solución de salmuera al 5 % y se seca.
- 20.
- 25.
- 30.



Cuando se aplica a nylon 66, a partir de un baño debilmente ácido, se obtiene una fuerte tonalidad amarillo rojiza que exhibe una solidez a la humedad y a la luz muy buena en combinación con una excelente igualación.

5. En lugar de las 4 partes de fenol empleadas en el ejemplo, se utilizan 4,3 partes de o-, m- ó p-cresol, obteniéndose colorantes que poseen propiedades similares.

EJEMPLO 2

10. Se agita a 20°C, una solución de 4,3 partes del éster sulfúrico de 4-amino-2'-nitrodifenilamina-4'-sulfon-etanolamida en 100 partes de agua y 3 partes de solución de hidróxido sódico al 36 %, y se añaden 5 partes de solución 2 N de nitrito sódico. La mezcla se añade, con fuerte agitación, durante 15 minutos, a 0-5°C, a 6 partes de ácido clorhídrico al 36 % en 50 partes de agua. Después de agitar a 0-5°C durante 2 horas más, la suspensión diazo se añade durante 30 minutos, a 0-5°C, a una solución agitada de 1 parte de fenol en 50 partes de agua, 2 partes de solución de hidróxido sódico al 36 % y 2 partes de carbonato sódico. La agitación se continúa durante 3 horas más a 0-5°C, se añade cloruro sódico (10 % p/v) y el colorante precipitado se filtra, se lava con solución de salmuera al 5 % y se seca.

25. Cuando se aplica a géneros de nylon 6,6, a partir de un baño debilmente ácido, se obtiene una fuerte tonalidad amarillo rojiza que exhibe buena solidez a los tratamientos en húmedo en combinación con excelentes propiedades de igualación y alta solidez.

30. El éster sulfúrico de 4-amino-2'-nitrodifenilamina-4'-sulfonetanolamida, empleado en este ejemplo, puede obtenerse como sigue: se hace reaccionar cloruro de 2-nitrocloroben-



5. cenosulfonilo con etanolamina y la 2-nitroclorobencenosulfon-
etanolamida resultante se condensa con p-fenilendiamina en
etanol acuoso al 50 % hirviendo, seguido por la sulfatación
de la 2-nitro-4'-aminodifenilamina-4-sulfonietanolamida resul-
tante en ácido sulfúrico al 98 %, a 0-5°C.

En lugar de 1 parte de fenol, empleada en este ejem-
plo, pueden emplearse 1,2 partes de o-, m- ó p-cresol, obte-
niéndose colorantes con propiedades similares.

10. La siguiente Tabla proporciona otros ejemplos de co-
lorantes de la invención que pueden ser obtenidos diazotando
las aminas indicadas en la segunda columna y copulando, bajo
condiciones alcalinas, con los compuestos fenólicos indicados
en la tercera columna.

3	Acido 4-amino-2'-nitro-4'-sulfonamidodi- fenilamina-3-sulfónico	3,5-dimetilfenol
4	"	2-clorofenol
5	"	3-metoxifenol
6	4-amino-2'-nitro-3'-sulfodifenilamina-4'- sulfonmetilamida	fenol
7	4-amino-2'-nitro-3-sulfodifenilamina-4'- sulfondietilamida	"
8	4-amino-2'-nitro-3-sulfodifenilamina-4'- sulfonanilida	"
9	"	m-cresol
10	"	2,6-dimetilfenol
11	éster sulfúrico de 4-amino-2'-nitrodife- nilamina-4'-sulfon	3,5-dimetilfenol
12	"	2,6-dimetilfenol
13	"	3-metoxifenol
14	Acido 4-amino-2'-nitro-3-sulfonamidodi- fenilamina-4'-sulfónico	fenol
15	"	o-cresol
16	"	2-metoxifenol

407541-7-



EJEMPLO 17

5. Se añaden 20 partes de sulfato de dietilo a una solución de 5 partes del colorante hidroxil preparado en el ejemplo 1 en 200 partes de agua y 10 partes de solución de hidróxido sódico al 36 % y la mezcla se agita y se calienta a reflujo durante 2 horas. La mezcla de reacción se enfría a 20°C y el producto se filtra, se lava con una solución de salmuera al 5 % y se seca.

10. Cuando se aplica a un género de nylon 66, a partir de un baño debilmente ácido, se obtiene una fuerte tonalidad amarillo rojiza que exhibe buena solidez a los tratamientos en húmedo y a la luz.

EJEMPLO 18

15. Si las 5 partes del colorante hidroxil del ejemplo anterior se reemplazan por 5 partes del colorante preparado como en el ejemplo 2, se obtiene un colorante con propiedades similares.

EJEMPLO 19

20. Se agita a 80°C, una solución de 5 partes del colorante hidroxil preparado como en el ejemplo 1 en 100 partes de agua y 3 partes de solución de hidróxido sódico al 36 %. Se añaden 4 partes de cloruro de p-toluenosulfonilo y la mezcla se agita a 80°C durante 2 horas más antes de enfriar a 20°C. El producto se filtra, se lava con solución de salmuera al 5 % y se seca.

25. Cuando se aplica a un género de nylon 66, a partir de un baño debilmente ácido, se obtiene una fuerte tonalidad amarillo-rojiza que exhibe buena solidez a los tratamientos en húmedo y a la luz.

30. La siguiente Tabla proporciona otros ejemplos de



colorantes de la invención que pueden ser obtenidos diazotando las aminas indicadas en la segunda columna, copulando bajo condiciones alcalinas con los compuestos fenólicos indicados en la tercera columna y seguido por la reacción con el agente alquilante o acilante indicado en la cuarta columna.

20	4-amino-2'-nitro-3-sulfodifenilamina-4'-sulfonetilamida	fenol	sulfato de dimetilo
21	"	m-cresol	cloruro de etilo
22	4-amino-2'-nitro-3-sulfodifenilamina-4'-sulfondimetilamida	o-cresol	sulfato de dietilo
23	"	fenol	anhidrido acético
24	"	"	cloruro de benzoilo
25	"	"	cloruro de p-toluenosulfonilo
26	ester sulfúrico de 4-amino-2'-nitrodifenilamina-4'-sulfonetanolamida	"	sulfato de dimetilo
27	"	p-cresol	cloruro de etilo
28	"	3,5-dimetil-fenol	sulfato de dietilo
29	"	fenol	cloruro de acetilo
30	"	"	cloruro de benzoilo

N O T A
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en

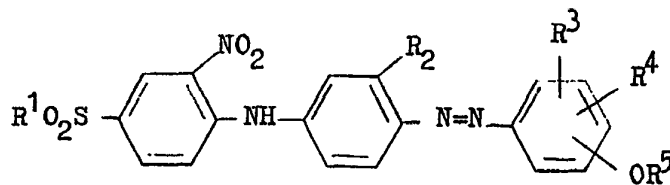


Inglaterra con el nº 47.452/71 de 12 de octubre de 1.971, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES MONOAZOICOS SOLUBLES EN AGUA; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes monoazóicos solubles en agua, de fórmula general:

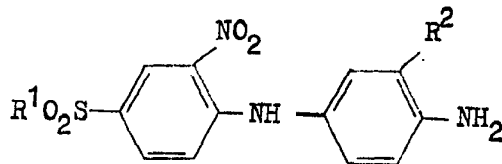
10.



en la que R¹ representa hidroxilo, amino, alquilamino, dialquilamino, arilamino o sulfatoalquilamino, R² representa hidrógeno, sulfamoilo, alquilsulfamoilo, arilsulfamoilo o sulfo, R³ representa hidrógeno, halógeno, alquilo o alcoxi, R⁴ representa hidrógeno o alquilo y R⁵ representa hidrógeno, alquilo, acilo o arilsulfamilo, estando el grupo -OR⁵ en posición 2 ó 4 con respecto al grupo azo y eligiéndose de tal modo los sustituyentes R¹ y R² que el colorante contiene un solo grupo sulfamoilo opcionalmente sustituido y un solo grupo sulfo o sulfato; caracterizado porque comprende diazotar una amina de fórmula:

15.

20.



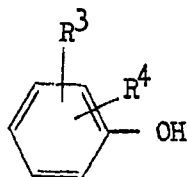
amc

407541

- 10 -



copular el compuesto diazónico resultante con un fenol de fórmula:



5. en donde R¹, R², R³ y R⁴ se definen como anteriormente y, si se desea, convertir el grupo hidroxilo a alcoxi, aciloxi o arilsulfaniloxi.

2.- Procedimiento para la obtención de colorantes monoazóicos solubles en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 2 DIC. 1972

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MUDEY

Por el Encargado de Gestión Firmado

mc