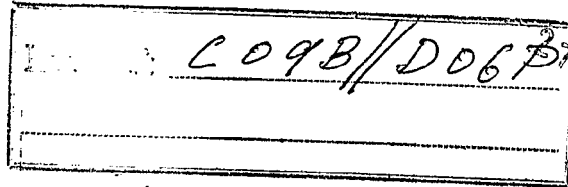


411050

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dd.24.696A-SPAIN.



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES MONO
AZOICOS DISPERSOS.

=====

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

=====

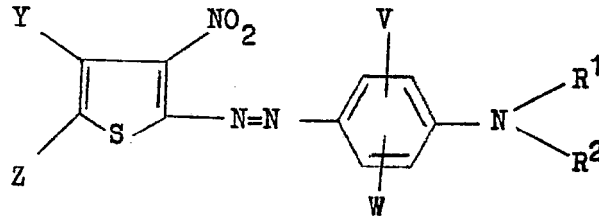
Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar colorantes monoazóicos dispersos que son valiosos para teñir materiales textiles sintéticos.

De acuerdo con la invención, se proporcionan colorantes monoazóicos dispersos, libres de grupos ácido sul-

5.



fónico y ácido carboxílico, que tienen la fórmula:



- en la que Y representa hidrógeno, nitro, alquilo inferior o fenilo opcionalmente sustituido; Z es alquilo inferior, fenilo opcionalmente sustituido, nitro, ciano, alcoxi(inferior)carbonilo opcionalmente sustituido o carbonamido; V es hidrógeno, cloro, alquilo opcionalmente sustituido o alcoxi opcionalmente sustituido; W es hidrógeno, cloro, bromo, alquilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, alquiltio opcionalmente sustituido, alcocarbonilo inferior, carbonamido, sulfonamido, alquilcarbonilo inferior, alquilsulfonilo inferior, alquilsulfonilo inferior, ciano, trifluormetilo, alquilcarbonilo inferior, benzilo, alquilsulfonilamino inferior o sulfamato; R¹ y R² representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido, fenilo o heterocíclico o R¹ y R² junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo heterocíclico nitrogenado de 5 ó 6 miembros, o R¹ puede estar enlazado a V cuando se encuentra en posición orto con respecto al grupo amino, para formar un anillo heterocíclico nitrogenado de 6 miembros, ó V y W cuando se encuentran en posición orto entre sí, pueden estar unidas conjuntamente para formar un grupo de 4 átomos de carbono tal como para formar un anillo naftaleno.
- En toda esta Memoria, los términos "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" se utilizan para representar radicales alquilo y alcoxi, respectivamente, que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

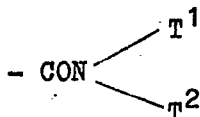


Como ejemplos de radicales alquilo inferior representados por Y y Z, pueden mencionarse metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

5. Como ejemplos de radicales fenilo sustituidos, representados por Y y Z, pueden mencionarse tolilo, anisilo, clorofenilo, bromofenilo, nitrotolilo y nitrofenilo. Como ejemplos de radicales alcoxi carbonilo inferior representados por Z y W, pueden mencionarse metoxicarbonilo, etoxicarbonilo y n-butiloxicarbonilo. Como ejemplos de radicales alcoxicarbonilo

10. inferior sustituidos, representados por Z, pueden mencionarse hidroxialcoxi(inferior)carbonilo, tal como β -hidroxietoxicarbonilo, alcoxi(inferior)alcoxi(inferior)carbonilo, tal como β -(metoxi o etoxi)etoxicarbonilo, cianoalcoxi(inferior)carbonilo, tal como β -cianoetoxicarbonilo y cloroalcoxi(inferior)carbonilo, tal como β -cloroetoxicarbonilo.

15. Los grupos carbonamido representados por Z y W, son de fórmula:



20. en la que T¹ es hidrógeno, alquilo inferior o fenilo y T² es hidrógeno o alquilo inferior; y como ejemplos de dichos grupos pueden mencionarse el grupo carbonamido mismo y el grupo N-metil y N:N-dietilcarbonamido.

25. Los radicales alquilo opcionalmente sustituidos, representados por V y W, son con preferencia radicales alquilo inferior opcionalmente sustituidos, pudiéndose mencionar como ejemplos específicos de los mismos: metilo, etilo, propilo y butilo, hidroxialquilo inferior, tal como β -hidroxietilo, alcoxi(inferior)alquilo(inferior), tal como metoximetilo y alcoxi(inferior)carbonilalquilo inferior, tal como metoxicarbo-



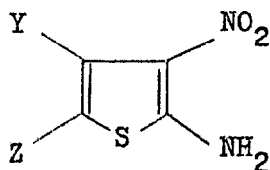
- nilmetilo. Los radicales alcoxi opcionalmente sustituidos, representados por V y W son con preferencia radicales alcoxi inferior opcionalmente sustituidos, pudiéndose mencionar como ejemplos de tales radicales: metoxi y etoxi, hidroxialcoxi inferior, tal como β -hidroxietoxi, alcoxi(inferior)carbonilalcoxi inferior, tal como etoxicarbonilmetoxi. Como ejemplos de radicales alquiltio inferior opcionalmente sustituidos, representados por W, se mencionan: metiltio, etiltio y alcoxi(inferior)carbonilalquil(inferior)tio, tal como etoxicarbonilmetiltio. Como ejemplos de radicales alquilcarbonilo inferior, y alquilsulfonilo inferior, representados por W, se mencionan: acetilo, propionilo, metilsulfonilo y etilsulfonilo. Como ejemplos de radicales alquilcarboniloxi inferior, representados por W, se mencionan: acetiloxi y propioniloxi. Los radicales sulfonamido representados por W son de fórmula $-SO_2N \begin{matrix} \swarrow T^1 \\ \searrow T^2 \end{matrix}$ en donde T^1 y T^2 se definen como anteriormente, tal como sulfonamido, N-metilsulfonamido, N:N-dietilsulfonamido y sulfonamido. Los radicales sulfamato, representados por W, son de fórmula $-O.SO_2N \begin{matrix} \swarrow T^1 \\ \searrow T^2 \end{matrix}$ en la que T^1 y T^2 se definen como anteriormente, tales como N-metilsulfamato y N:N-dietilsulfamato. Como ejemplos de radicales alquilsulfoniloxi inferior y alquilsulfonilamino inferior, representados por W, se mencionan: etilsulfoniloxi y metilsulfonilamino.
- Los radicales alquilo opcionalmente sustituidos, representados por R^1 y R^2 , son con preferencia radicales alquilo inferior opcionalmente sustituidos, pudiéndose mencionar como ejemplos de los mismos: metilo, etilo, propilo y butilo, hidroxialquilo inferior tales como β -hidroxietilo, β : γ -dihidroxipropilo y ω -hidroxibutilo, cianoalquilo inferior



- tal como β -cianoetilo, cloroalquilo inferior tales como β -cloroetilo y β - ó γ -cloropropilo, alcoxi(inferior)alquilo inferior tales como β -(metoxi ó etoxi)etilo, γ -metoxipropilo y ω -etoxibutilo. Alquil(inferior)carboniloxialquilo inferior tales como β -acetoxietilo y ω -acetoxibutilo, fenilalquilo inferior tales como bencilo y β -feniletilo, alcoxi(inferior)alcoxi(inferior)alquilo inferior tal como β -(β' -metoxietoxi)etilo, hidroxialcoxi(inferior)alquilo inferior tal como β -(β' -hidroxietoxi)etilo, alcoxi(inferior)carbonilalquilo inferior, tales como β -metoxicarboniletilo, β -etoxicarboniletilo y γ -metoxicarbonilpropilo y derivados hidroxialcoxi inferior, ciano, alcoxi(inferior)alcoxi inferior, hidroxialcoxi inferior y alquilcarboniloxi inferior de los mismos, tales como β -(β' -hidroxietoxicarbonil)etilo, β -(β' -metoxietoxicarbonil)etilo, β -(β' -cianoetoxicarbonil)etilo y β -(β' -acetoxietoxicarbonil)etilo. Como ejemplos de radicales fenilo sustituido, representados por R^1 y R^2 , se mencionan: tolilo, anisilo, clorofenilo y bromofenilo. Como ejemplos de radicales heterocíclicos opcionalmente sustituidos, representados por R^1 y R^2 , se mencionan 2- ó 4-piridilo.

Como ejemplos de anillos heterocíclicos nitrogenados de 5 ó 6 miembros, formados por la unión conjunta de R^1 , R^2 y el átomo de nitrógeno N, pueden mencionarse los anillos piridina, pirrolidina, piperidina y morfolina.

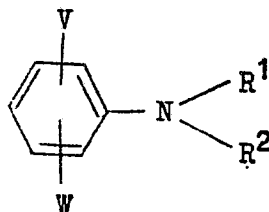
25. El procedimiento de la invención para preparar dichos colorantes azóicos, comprende diazotar una amina de fórmula:



Fórmula I



y copular el compuesto diazónico resultante con un componente de copulación de fórmula:



Fórmula II

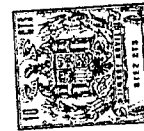
5. en donde Y, Z, V, W, R¹ y R² se definen como anteriormente, estando libres la amina y el componente de copulación de grupos ácido carboxílico y ácido sulfónico.

10. El procedimiento puede realizarse mediante métodos convencionales. Por ejemplo, el procedimiento de la invención puede efectuarse convenientemente añadiendo nitrito sódico a una solución o dispersión de la amina en un ácido inorgánico fuerte o en una solución acuosa del mismo, o preferiblemente agitando la amina con ácido nitrosilsulfúrico y añadiendo la solución o dispersión resultante del componente diazónico a una solución del componente de copulación en agua o en una mezcla

15. de agua y un líquido orgánico miscible con agua, ajustando si es necesario el pH de la mezcla para facilitar la reacción de copulación, y aislando finalmente el colorante resultante mediante métodos convencionales.

20. Las aminas de fórmula I pueden obtenerse mediante los métodos convencionales empleados para la producción de derivados de tiofeno. Así, por ejemplo, puede nitrarse un 2-halo-tiofeno y convertirse entonces el átomo de halógeno de la posición 2 a un grupo amino, mediante tratamiento con amoníaco. Alternativamente, los 2-aminotiofenos que contienen grupos

25. sustrayentes de electrones pueden prepararse mediante métodos convencionales a partir de los tiofenos obtenidos mediante los métodos descritos en Chemische Berichte, Volúmen 98 página



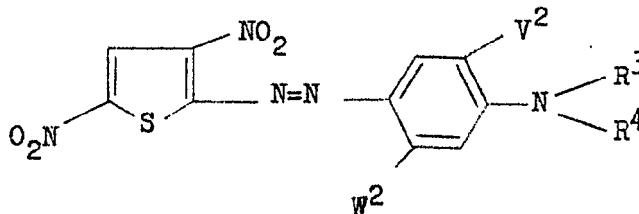
3571 (1965) y Volúmen 99 página 94 (1966).

5. Como ejemplos específicos de aminas de fórmula I, pueden mencionarse, por ejemplo: 2-amino-3:5-dinitrotiofeno, 2-amino-3:4:5-trinitrotiofeno, 3-nitro-5-(carbonamido- ó metoxicarbonil)-2-aminotiofeno, 3:5-dinitro-4-metil-2-aminotiofeno y 3:5-dinitro-4-(metoxi- ó etoxi-carbonil)-2-aminotiofeno. La amina preferida para utilizarse en el procedimiento, es 2-amino-3:5-dinitrotiofeno.

10. Como ejemplos de componentes de copulación de fórmula II, pueden mencionarse: 2:5-dimetoxianilina, N:N-dietyl-anilina, N:N-di(β -acetoxietil)-m-toluidina, N-etil-N-(β -hidroxietil)-m-aminoacetanilida, N:N-di(β -metoxicarboniletal)-anilina, N-etil-N-(β -cianoetil)anilina, N:N-di(β -acetoxietil)-m-cloroanilina, N:N-di(β -hidroxietil)-1-naftilamina, 15. 1:2:3:4-tetrahidroquinolina, N-m-tolilpirrolidina, N-etil-N-(β -butoxicarboniletal)anilina, N- β -(β' -metoxietoxicarbonil)etil-m-toluidina y N- β -(β' -hidroxietoxicarbonil)etil-m-aminoacetanilida.

20. Una clase preferida de los colorantes de la invención comprende los colorantes en los cuales Y es hidrógeno y Z es nitro.

Otra clase preferida de colorantes de la invención, son los de fórmula:



25. en la que R^3 es hidrógeno o un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido, R^4 representa un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido, V^2 es hidrógeno, alquilo inferior ó



alcoxi inferior y W^2 es hidrógeno, cloro, bromo, alquilo inferior, alcoxi inferior o trifluorometilo. Los radicales alquilo inferior opcionalmente sustituidos, representados por R^3 y R^4 , pueden ser cualquiera de los radicales mencionados anteriormente para los símbolos R^1 y R^2 .

5.

Los colorantes azóicos de la invención son valiosos para teñir materiales textiles sintéticos, en particular materiales textiles de acetato y triacetato de celulosa secundaria, materiales textiles de poliamida, tales como materiales textiles de polihexametilenadipamida y, sobre todo, materiales textiles de poliésteres aromáticos, tales como materiales textiles de tereftalato de polietileno. Dichos materiales pueden estar en forma de filamentos, fibras o materiales textiles o de punto.

10.

15.

Dichos colorantes azóicos pueden aplicarse a los materiales textiles sintéticos mediante los métodos utilizados convencionalmente para aplicar colorantes dispersos a dichos materiales textiles. De este modo, los colorantes, en forma de dispersiones acuosas, pueden aplicarse mediante procesos de teñido, impregnación o estampado utilizando las condiciones y otros aditivos que se usan convencionalmente en la realización de dichos procesos. Alternativamente, los citados colorantes pueden aplicarse a materiales textiles sintéticos mediante métodos de teñido con disolventes, por ejemplo, aplicando una solución o dispersión del colorante en percloroetileno conteniendo opcionalmente una cantidad menor de agua, al material textil, con preferencia a temperatura elevada.

20.

25.

30.

Los colorantes pueden emplearse también para teñir polímeros sintéticos mediante teñido en fundido, en particular mediante técnicas de inyección retardada, pudiéndose entonces



hilar en fundido los polímeros fundidos para formar fibras o filamentos. Alternativamente, los colorantes pueden emplearse para teñir materiales textiles sintéticos mediante el proceso de estampado por transferencia de colores.

5. Cuando se aplican a materiales textiles sintéticos, los colorantes azóicos de la invención proporcionan tejidos que varían de color desde rojo a verde, los cuales poseen excelente solidez a la luz y a los tratamientos térmicos en húmedo y en seco, tanto antes como después de la fijación térmica.
10. Dichos colorantes tienen también una elevada resistencia tinte, se agotan bien y poseen excelentes propiedades de teñido, igualación, gama de temperaturas y formación sobre materiales textiles sintéticos, en particular materiales textiles de poliésteres aromáticos, permitiendo así la fácil obtención de tonalidades muy profundas.
- 15.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentaje se expresan en peso.

EJEMPLO 1

20. Se añaden 7,6 partes de nitrito sódico a 90 partes de ácido sulfúrico, dejándose elevar la temperatura a 30°C. La mezcla se enfría entonces a 5°C y se añade lentamente una mezcla de 50 partes de ácido propiónico y 300 partes de ácido acético, dejándose elevar la temperatura a 15°C y manteniéndose entonces en este valor. La solución se enfría entonces a 0°C, se añaden, en un periodo de 30 minutos, 18,9 partes de 2-amino-3:5-dinitrotolueno y la mezcla se agita durante 30 minutos a 0°C. La solución resultante se añade a una solución de 27,9 partes de N:N-di(β -acetoxietil)anilina en 300 partes de
- 25.
30. agua conteniendo 30 partes de una solución acuosa concentrada.



411050-10 -

de ácido clorhídrico y 350 partes de hielo. La mezcla se agita durante 50 minutos a 0°C y el colorante precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.

5. Cuando se aplica a materiales textiles de poliésteres aromáticos a partir de una dispersión acuosa, el colorante proporciona tonalidades azules de excelentes propiedades de solidez.

10. Cuando el componente de copulación anterior se reemplaza por una cantidad equivalente de N:N-di(β -acetoxietil)-m-toluidina, se obtiene un colorante que proporciona tonalidades azul-verdosas sobre materiales textiles de poliésteres aromáticos.

15. El 2-amino-3:5-dinitrotiofeno empleado en el ejemplo anterior, se obtuvo por reacción de la sal sódica del ácido cianoacético con el dímero de mercaptoacetaldehído, en medio acuoso, a 80°C, enfriamiento a 20°C, adición de anhídrido acético a la vez que se mantenía el pH de la mezcla entre 6 y 7, acidificación y aislamiento del ácido 2-acetilaminotiofeno-3-carboxílico. Este ácido fué entonces dinitrado en un medio de ácido sulfúrico, a 0°C, se aisló el 2-acetilamino-3:5-dinitrotiofeno resultante y se desaciló entonces mediante calentamiento en una solución acuosa de ácido sulfúrico.

EJEMPLO 2

25. Se añaden 2,03 partes de 2-amino-3:5-dinitro-4-metil-tiofeno a 3,8 partes de una solución al 40 % de ácido nitrosil-sulfúrico en ácido sulfúrico que había sido diluido con 9,6 partes de ácido acético, 1,6 partes de ácido propiónico y 6 partes de ácido sulfúrico, y la mezcla se agita durante 1 hora, a 0°C. El ácido nitroso en exceso se destruye entonces mediante la adición de urea y la mezcla resultante se añade a una solu-

30.



5. ción de 2,79 partes de N:N-di(β -acetoxietil)-m-toluidina en una mezcla de 50 partes de agua, 25 partes de hielo y 6 partes de una solución acuosa 2N de ácido clorhídrico. El pH de la mezcla se ajusta entonces a 3 mediante la adición de acetato sódico y el colorante precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.

10. Cuando se aplica a materiales textiles de poliésteres aromáticos, a partir de un baño de teñido acuoso, el colorante proporciona tonalidades azules de excelentes propiedades de solidez.

El 2-amino-3:5-dinitro-4-metiltiofeno se obtuvo en la forma siguiente:

15. Se hizo reaccionar cloroacetona con hidrosulfuro de sodio en metanol acuoso y la solución resultante que contenía el producto de reacción se trató con cianoacetato de etilo en presencia de trietilamina, a ebullición. La adición de agua precipitó el 2-amino-3-etoxicarbonil-4-metiltiofeno el cual se hizo reaccionar con anhídrido acético para dar 2-acetil-amino-3-etoxicarbonil-4-metiltiofeno el cual, tras la hidrólisis con una solución acuosa de hidróxido sódico, se convirtió al ácido 2-acetilamino-4-metiltiofeno-3-carboxílico. Este ácido fué descarboxilado mediante calentamiento en N:N-dietil-anilina a 220°C y el 2-acetilamino-4-metiltiofeno resultante se dinitró en un medio de ácido sulfúrico a -5°C. El producto resultante fué entonces calentado en una solución acuosa de
20. ácido sulfúrico para separar el grupo N-acetilo.
- 25.

EJEMPLO 3

30. En lugar de las 18,9 partes de 2-amino-3:5-dinitrotiofeno, empleadas en el ejemplo 1, se utilizaron 23,4 partes de 2-amino-3:4:5-trinitrotiofeno, obteniéndose colorantes si-



milares.

5. El 2-amino-3:4:5-trinitrotiofeno fué obtenido haciendo reaccionar 2-bromo-3:4:5-trinitrotiofeno (Journal of Organics Chemistry 1957, página 1588) con amoniaco en tetrahidrofurano.

EJEMPLO 4

10. En lugar de las 18,9 partes de 2-amino-3:5-dinitrotiofeno, empleadas en el ejemplo 1, se utilizaron 27,6 partes de 2-amino-3-nitro-5-(N:N-dietilcarbamoil)tiofeno, obteniéndose colorantes similares.

15. Este compuesto tiofeno fué obtenido tratando ácido 2-bromo-3-nitrotiofeno-5-carboxílico (Chemical Abstracts 1963, página 3860h) con cloruro de tionilo en tolueno, en presencia de dimetilformamida, y ulterior reacción con dietilamina, seguido por tratamiento con amoniaco, para reemplazar el átomo de bromo por un grupo amino.

EJEMPLO 5

20. En lugar de las 18,9 partes de 2-amino-3:5-dinitrotiofeno, empleadas en el ejemplo 1, se utilizaron 20,2 partes de 2-amino-3-nitro-5-metoxicarboniltiofeno, obteniéndose colorantes similares.

25. El anterior compuesto de tiofeno se obtuvo esterificando ácido 2-bromo-3-nitrotiofeno-5-carboxílico mediante tratamiento con una solución al 9 % de ácido sulfúrico en metanol, y sometiendo el bromo-éster a un tratamiento con una solución acuosa concentrada de amoniaco en presencia de dimetilformamida.

EJEMPLO 6

30. El 2-amino-3-nitro-5-cianotiofeno se diazota y copula sobre N-etil-N-(β -hidroxietyl)-m-toluidina mediante el proce.



dimiento descrito en el ejemplo 1, para dar un colorante que tiñe los materiales textiles de poliéster aromático en tonalidades azules de excelentes propiedades de solidez.

El 2-amino-3-nitro-5-cianotiofeno se obtuvo de la siguiente forma;

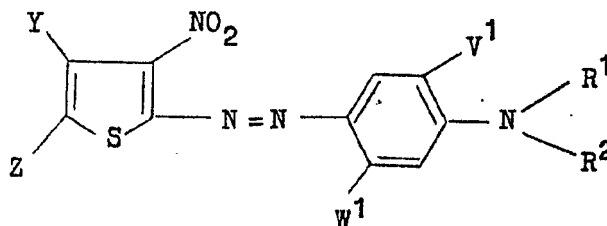
5.

Se convirtió la oxima de 2-acetilamino-5-formiltiofeno (Journal of the Chemical Society 1955, página 1701) a 2-acetilamino-5-cianotiofeno, mediante tratamiento con anhídrido acético, a ebullición. El compuesto resultante fué entonces nitrado a 40°C en una mezcla de ácido acético y anhídrido acético, y el compuesto nitro se desacetiló calentándolo en una solución de hidróxido sódico, en metanol acuoso.

10.

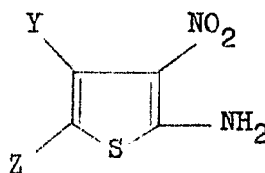
La siguiente Tabla 1, proporciona otros ejemplos de colorantes de la invención que tienen la fórmula:

15.



en la que los símbolos tienen los valores indicados en las respectivas columnas de la Tabla, indicándose en la última columna de la misma la tonalidad de los teñidos resultantes cuando los colorantes son aplicados a un material textil de poliéster aromático. Los colorantes de esta Tabla fueron obtenidos diazotando las aminas apropiadas de fórmula:

20.

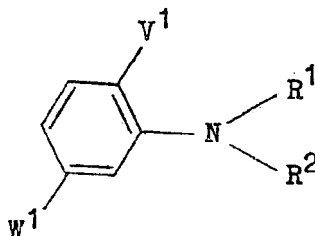


411050

- 14 -



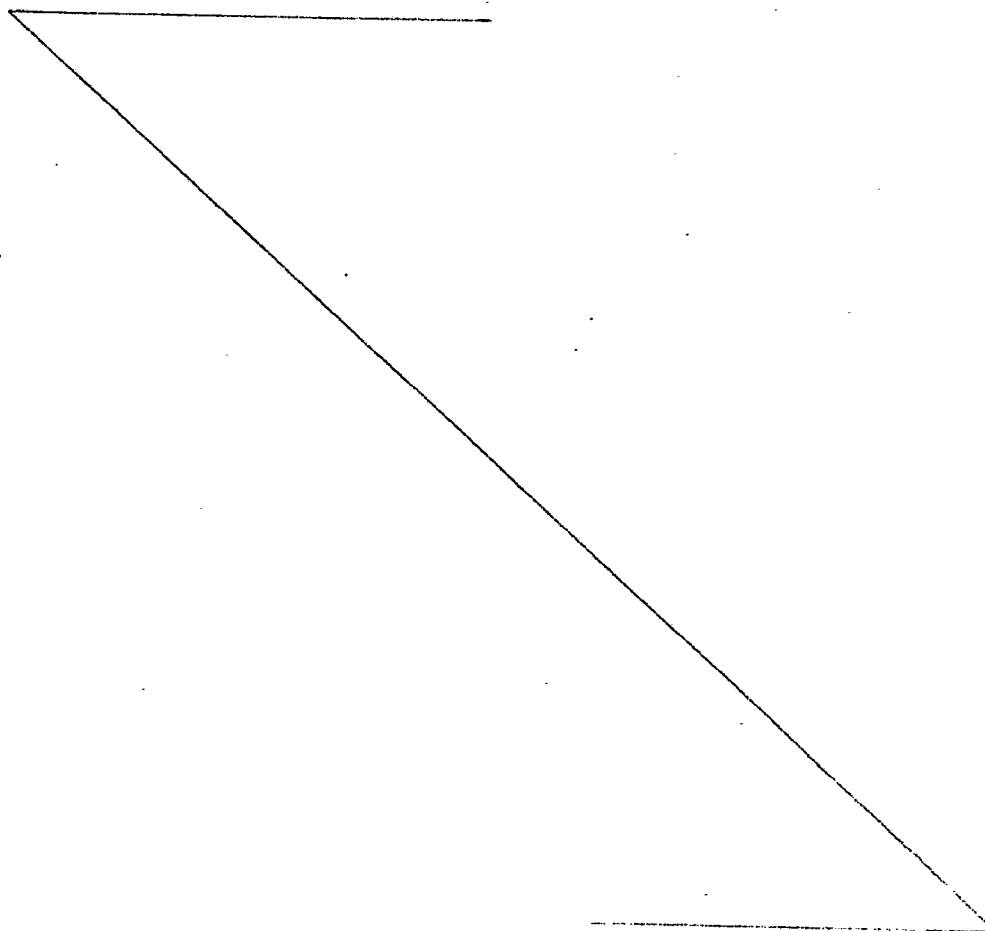
y copulando con el componente de copulación apropiado de fórmula:



empleando métodos similares a los descritos en los ejemplos 1 y 2.

5.

Las aminas de la fórmula anterior fueron obtenidas mediante métodos análogos a los descritos bajo los ejemplos anteriores para la preparación de 2-amino-3-nitrotiofenos, pero partiendo de los intermediarios apropiados.





411050 - 15 -

T A B L A I

411050

Ejemplo	Y	Z	V ¹	W ¹	R ¹	R ²	Tonalidad
7	H	nitro	H	H	etilo	β -hidroxietilo	Azul-verdoso
8	"	"	"	"	metilo	metilo	"
9	"	"	"	"	etilo	etilo	"
10	"	"	"	"	H	"	Azul
11	"	"	"	"	"	(-)-hidroxietilo	"
12	"	"	"	"	"	β -acetoxietilo	"
13	"	"	"	"	β -n-butirloxietilo	β -n-butirloxietilo	"
14	"	"	"	"	β -iso-butirloxietilo	β -iso-butirloxietilo	"
15	"	"	"	"	etilo	β -cianoetilo	"
16	"	"	"	"	β -cianoetilo	"	Violeta
17	"	"	"	"	"	β -((β '-metoxietoxi-carbonil)etilo	"
18	"	"	"	"	etilo	β -metoxi carbonil etilo	Azul-verdoso
19	"	"	"	"	"	β -acetoxietilo	"
20	"	"	"	"	β -metoxi carbonil-etilo	β -metoxi carbonil etilo	Azul
21	"	"	"	"	β -etoxi carbonil-etilo	β -etoxi carbonil etilo	"
22	"	"	"	"	etilo	α -metil- β -(metoxi-carbonil)etilo	Azul-verdoso
23	"	"	"	"	"	β -metil- β -(butoxi-carbonil)etilo	"
24	"	"	"	"	"	β -cloroetilo	"
25	"	"	"	"	"	γ -cloro- β -hidroxipropilo	"
26	"	"	"	"	"	β -((β '-cianoetoxi)etilo	"
27	"	"	"	"	"	β -((β '-metoxi carbonil-etil)etilo)	"

411050

- 15 -

T A B L A I

Ejemplo	Y	Z	V ¹	W ¹	R ¹	R ²
7	H	nitro	H	H	etilo	β -
8	"	"	"	"	metilo	mei
9	"	"	"	"	etilo	eti
10	"	"	"	"	H	"
11	"	"	"	"	"	(-
12	"	"	"	"	"	β -
13	"	"	"	"	β -n-butirloxi- etilo	β -
14	"	"	"	"	β -iso-butirloxi- etilo	β -
15	"	"	"	"	etilo	β -
16	"	"	"	"	β -cianoetilo	"
17	"	"	"	"	"	β - car
18	"	"	"	"	etilo	β -
19	"	"	"	"	"	β -
20	"	"	"	"	β -metoxicarbonil- etilo	β -
21	"	"	"	"	β -etoxicarbonil- etilo	β -
22	"	"	"	"	etilo	α - car
23	"	"	"	"	"	β - car
24	"	"	"	"	"	β -
25	"	"	"	"	"	γ - pro
26	"	"	"	"	"	β -
27	"	"	"	"	"	β - eti.



411050

R^2	Tonalidad
β -hidroxietilo	Azul-verdoso
metilo	"
etilo	"
"	Azul
γ -hidroxietilo	"
β -acetoxietilo	"
β -n-butirloxietilo	"
β -iso-butirloxietilo	"
β -cianoetilo	"
"	Violeta
β -(β' -metoxietoxi-carbonil)etilo	"
β -metoxicarboniletilo	Azul-verdoso
β -acetoxietilo	"
β -metoxicarboniletilo	Azul
β -etoxicarboniletilo	"
α -metil- β -(metoxi-carbonil)etilo	Azul-verdoso
β -metil- β -(butoxi-carbonil)etilo	"
β -cloroetilo	"
γ -cloro- β -hidroxipropilo	"
β -(β' -cianoetoxi)etilo	"
β -(β' -metoxicarbonil-etiltio)etilo	"

411050

- 16 -

T A B L A I (Continuación)

411050

Ejemplo.	Y	Z	V ¹	W ¹	R ¹	R ²	Tonalidad
28	H	nitro	H	H	etilo	β -(β '-etoxi carbonil- etoxi) etilo	Azul-verdoso
29	"	"	"	metilo	"	β -CH ₂ ·CH O - CO CH ₂ -S CH ₂	"
30	"	"	"	cloro	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	Azul-rojizo
31	"	"	"	H	β -metoxietilo	β -metoxietilo	Azul-verdoso
32	"	"	"	metilo	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	Verde-azulado
33	"	"	metoxi	metoxi	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	Verde
34	"	"	H	"	etilo	etilo	"
35	"	"	"	bromo	"	"	Azul
36	"	"	"	H	"	β -(cloroacetoxi) etilo	Azul-verdoso
37	"	"	"	metilo	"	β -(β '-metoxipropionil- oxi) etilo	"
38	H	"	metoxi	metoxi	H	H	Azul-verdoso
39	"	"	metilo	"	"	"	"
40	"	"	metoxi	metilo	etilo	etilo	Verde
41	"	"	H	"	"	ω -hidroxibutilo	Verde-azulado
42	"	"	"	H	"	ω -acetoxibutilo	Azul-verdoso
43	"	"	metilo	metilo	H	β -hidroxietilo	"
44	"	"	H	H	n-dodecilo	"	"
45	"	"	"	"	β -(p-bromo benzoinil oxi) etilo	β -(p-bromo benzoinil) etilo	Azul
46	"	"	metilo	"	β -hidroxietilo	β -hidroxietilo	Azul-verdoso
47	"	"	cloro	"	"	"	Azul
48	"	"	H	"	etilo	β -(cianometoxi carbonil) etilo	"
49	"	"	"	"	H	β -metoxi carbonil etilo	"
50	"	"	"	"	β -hidroxietilo	β -feniletilo	"

411050

- 16 -

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo	Y	Z	V ¹	W ¹	R ¹	R ²
28	H	nitro	H	H	etilo	β -(f etoxi)
29	"	"	"	metilo	"	-CH ₂ .(
30	"	"	"	cloro	β -acetoxietilo	β -ace
31	"	"	"	H	β -metoxietilo	β -met
32	"	"	"	metilo	β -hidroxietilo	β -hid
33	"	"	metoxi	metoxi	β -acetoxietilo	β -ace
34	"	"	H	"	etilo	etilo
35	"	"	"	bromo	"	"
36	"	"	"	H	"	β -(cl
37	"	"	"	metilo	"	β -(β oxi)et
38	H	"	metoxi	metoxi	H	H
39	"	"	metilo	"	"	"
40	"	"	metoxi	metilo	etilo	etilo
41	"	"	H	"	"	ω -hid
42	"	"	"	H	"	ω -ace
43	"	"	metilo	metilo	H	β -hid
44	"	"	H	H	n-dodecilo	"
45	"	"	"	"	β -(p-bromobenzoil oxi)etilo	β -(p-
46	"	"	metilo	"	β -hidroxietilo	β -hid
47	"	"	cloro	"	"	"
48	"	"	H	"	etilo	β -(ci
49	"	"	"	"	H	β -met
50	"	"	"	"	β -hidroxietilo	β -fen



411050

R ²	Tonalidad
β -(β' -etoxicarbonil- etoxi)etilo	Azul-verdoso
$-\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{O} - \text{CO} \\ \text{CH}_2 - \text{S} \end{cases} \text{CH}_2$	"
β -acetoxietilo	Azul-rojizo
β -metoxietilo	Azul-verdoso
β -hidroxietilo	Verde-azulado
β -acetoxietilo	Verde
etilo	"
"	Azul
β -(cloroacetoxi)etilo	Azul-verdoso
β -(β' -metoxipropionil- oxi)etilo	"
H	Azul-verdoso
"	"
etilo	Verde
ω -hidroxi butilo	Verde-azulado
ω -acetoxi butilo	Azul-verdoso
β -hidroxietilo	"
"	"
β -(p-bromobenzoiloxi)etilo	Azul
β -hidroxietilo	Azul-verdoso
"	Azul
β -(cianometoxicarbonil)etilo	"
β -metoxicarboniletilo	"
β -feniletilo	"

411050

- 17 -

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo	Y	Z	V ¹	W ¹	R ¹	R ²	Tonalidad
51	H	nitro	cloro	H	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	Azul
52	"	"	H	"	β -(β '-metoxietoxi carbonil)etilo	β -(β '-metoxietoxi carbonil)etilo	"
53	"	"	"	metilo	β -formiloxietilo	β -formiloxietilo	"
54	"	"	"	"	β -(etoxi carbonil- metilaminocarbonil oxietilo	β -(etoxi carbonil- metilaminocarbonil oxietilo	"
55	"	"	"	"	etilo	β -acetiletilo	Azul-verdoso
56	"	"	"	H	"	ω -hidroxipentilo	"
57	"	"	"	"	"	β -cloro- γ -(p-cloro fenoxi)propilo	"
58	"	"	"	metilo	β -(metilsulfonil-oxi)etilo	β -(metilsulfonil-oxi)etilo	Azul
59	"	"	"	"	β -cianoetilo	β -fenoxietilo	"
60	"	"	"	etoxi carbonil- metilo	etilo	etilo	Azul-verdoso
61	"	"	"	metoximetilo	"	"	"
62	"	"	etoxi carbonil- metoxi	etoxi carbonil- metoxi	H	H	"
63	"	"	metilo	etiltilio	etilo	etilo	"
64	"	"	H	etoxi carbonilo	"	"	"
65	"	"	"	H	"	β -(etoxi carbonil oxietilo	Azul
66	"	"	"	benzoiiloxi	"	etilo	Azul-verdoso
67	"	"	"	metilsulfoniloxi	"	etilo	Verde-azulado
68	"	"	"	H	"	"	Azul-verdoso
69	"	"	"	metoxi carbonil- metiltilio	"	α : β -di(etoxi carbonil)etilo	"
						etilo	"

411050



411050

- 17 -

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo	Y	Z	v ¹	w ¹	R ¹
51	H	nitro	cloro	H	β -ac
52	"	"	H	"	β -(β - carbon
53	"	"	"	metilo	β -fo
54	"	"	"	"	β -(et metila oxi)et
55	"	"	"	"	etilo
56	"	"	"	H	"
57	"	"	"	"	"
58	"	"	"	metilo	β -(me oxi)eti
59	"	"	"	"	β -cian
60	"	"	"	etoxicarbonil- metilo	etilo
61	"	"	"	metoximetilo	"
62	"	"	etoxicarbonil metoxi	etoxicarbonil metoxi	H
63	"	"	metilo	etiltio	etilo
64	"	"	H	etoxicarbonilo	"
65	"	"	"	H	"
66	"	"	"	benzoiloxi	"
67	"	"	"	metilsulfoniloxi	"
68	"	"	"	H	"
69	"	"	"	metoxicarbonil- metiltio	"



411050

R ¹	R ²	Tonalidad
β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	Azul
β -(β' -metoxietoxi carbonil)etilo	β -(β' -metoxietoxi carbonil)etilo	"
β -formiloxietilo	β -formiloxietilo	"
β -(etoxi carbonil- metilaminocarbonil oxi)etilo	β -(etoxi carbonil- metilaminocarbonil oxi)etilo	"
etilo	β -acetiletilo	Azul-verdoso
"	ω -hidroxipentilo	"
"	β -cloro- γ -(p-cloro fenoxi)propilo	"
β -(metilsulfonil- oxi)etilo	β -(metilsulfonil- oxi)etilo	Azul
β -cianoetilo	β -fenoxietilo	"
etilo	etilo	Azul-verdoso
"	"	"
H	H	"
etilo	etilo	"
"	"	Azul
"	β -(etoxi carbonil oxi)etilo	Azul-verdoso
"	etilo	Verde-azulado
"	"	Azul-verdoso
"	α : β -di(etoxicar- bonil)etilo	"
"	etilo	"

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo	Y	Z	V ¹	W ¹	R ¹	R ²	Tonalidad
69	H	nitro	H	metoxi-carbonil metiltio	etilo	etilo	Azul-verdoso
70	"	"	"	H	"	p-metoxicarbonilbencilo	"
71	"	"	"	"	"	fenilo	"
72	"	"	"	"	H	ciclopentilo	Azul
73	"	"	"	acetilo	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	"
74	"	"	"	metilsul-fonilo	H	etilo	Violeta
75	"	"	"	ciano	etilo	"	Azul
76	"	"	"	metilo	"	β -(β '-metoxietoxi-carboniloxi)etilo	Azul-verdoso
77	"	"	"	trifluor-metilo	H	β -cianoetilietilo	Azul
78	"	"	"	H	"	β : β -dimetilo	Azul
79	"	"	"	N-etilsul-fonilo	etilo	etilo	Violeta
80	"	"	"	metilsulfo-milamino	"	"	Azul-verdoso
81	"	"	"	"	"	β -(metilaminosulfonil)-etilo	"
82	"	"	"	"	"	etilo	Azul
83	"	"	"	N-etilcar-bamoilo	"	metilo	"
84	"	"	"	H	metilo	N-metilsulfonil- β -p-anisidinoetilo	Azul-verdoso
85	"	"	"	metilo	etilo	β -(β '-(β "-metoxietoxi)-etoxi)carbonil)etilo	"
86	"	"	"	H	"	m-metilsulfonilbencilo	"



T A B L A I (Continuación)

Ejemplo	Y	Z	V ¹	W ¹	R ¹	R ²
69	H	nitro	H	metoxi- carbonil metiltio	etilo	etilo
70	"	"	"	H	"	p-metoc
71	"	"	"	"	"	fenilo
72	"	"	"	"	H	ciclop
73	"	"	"	acetilo	β -acetoxietilo	β -ace
74	"	"	"	metilsul- fonilo	H	etilo
75	"	"	"	ciano	etilo	"
76	"	"	"	metilo	"	β -(β carbon
77	"	"	"	trifluor- metilo	H	β -cia
78	"	"	"	H	"	β : β - α
79	"	"	"	N-etilsul- fonilo	etilo	etilo
80	"	"	"	metilsulfo- nilamino	"	"
81	"	"	"	"	"	β -(met etilo
82	"	"	"	"	"	etilo
83	"	"	"	N-etilcar- bamoilo	"	metilo
84	"	"	"	H	metilo	N-metil p-anisi
85	"	"	"	metilo	etilo	β -[β etoxica
86	"	"	"	H	"	m-metil



411050

R ²	Tonalidad
etilo	Azul-verdoso
p-metoxicarbonilbencilo	"
fenilo	"
ciclopentilo	Azul
β-acetoxietilo	"
etilo	Violeta
"	Azul
β-(β'-metoxietoxi-carboniloxi)etilo	Azul-verdoso
β-cianoetiletilo	Azul
β:β-dimetilo	Azul
etilo	Violeta
"	Azul-verdoso
β-(metilaminosulforil)-etilo	"
etilo	Azul
metilo	"
N-metilsulforil-β-p-anisidinoetilo	Azul-verdoso
β-β'-(β''-metoxietoxi)-etoxicarbonil/etilo	"
m-metilsulforilbencilo	"

411050

- 19 -

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo	Y	Z	V ¹	W ¹	R ¹	R ²	Tonalidad
87	H	nitro	H	metilo	β -fenoxietilo	$-C_2H_4OC(ONHCH_2COOM)_e$	Azul-verdoso
88	metilo	"	"	"	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	Azul
89	"	"	"	H	H	β -cianoetilo	Violeta
90	"	"	"	"	"	ciclopentilo	Azul
91	"	"	"	"	β -cianoetilo	β -(m-metoxifenoxi-carbonil)etilo	Violeta
92	"	"	metilo	metoxi	H	H	Azul
93	"	"	H	cloro	β -metoxi carbonil-etilo	β -metoxi carbonil-etilo	Violeta
94	"	"	"	H	H	β -(β '-acetoxietoxi)-etilo	Azul
95	p-nitro-fenilo	"	"	metilo	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	Verde-azulado
96	H	metoxi-carbonilo	"	"	"	"	Violeta
97	"	"	"	"	etilo	β -cianoetilo	Rojo
98	"	β -metoxi-etoxi carbonilo	"	"	"	etilo	Violeta
99	"	ciano	"	H	metilo	β -metoxi carbonil-etilo	Rojo-azulado
100	"	"	"	metilo	etilo	β -acetoxietilo	Violeta
101	"	"	"	"	β -(β '-metoxietoxi-carbonil)etilo	β -(β '-metoxietoxi-carbonil)etilo	"
102	"	"	"	"	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	"
103	"	carbamoilo	"	"	"	"	"
104	"	N-fenil-carbamoilo	"	"	"	"	"
105	"	N-etil-carbamoilo	"	"	"	"	"
106	p-nitro-fenilo	isopropilo	"	H	β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	Azul
107	"	2-nitro-4-metilfenilo	"	"	β -hidroxietilo	etilo	"

411050

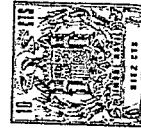


411050

- 19 -

T A B L A I (Continuación)

Ejemplo	Y	Z	V ¹	W ¹	R ¹
87	H	nitro	H	metilo	β -feno
88	metilo	"	"	"	β -acet
89	"	"	"	H	H
90	"	"	"	"	"
91	"	"	"	"	β -ciano
92	"	"	metilo	metoxi	H
93	"	"	H	cloro	β -meto: etilo
94	"	"	"	H	H
95	p-nitro fenilo	"	"	metilo	β -aceto
96	H	metoxi- carbonilo	"	"	"
97	"	"	"	"	etilo
98	"	β -metoxi- etoxi carbonilo	"	"	"
99	"	ciano	"	H	metilo
100	"	"	"	metilo	etilo
101	"	"	"	"	β -(β' - carbonil
102	"	"	"	"	β -aceto
103	"	carbamoilo	"	"	"
104	"	N-fenil- carbamoilo	"	"	"
105	"	N-etil- carbamoilo	"	"	"
106	p-nitro fenilo	isopropilo	"	H	β -aceto
107	"	2-nitro-4- metilfenilo	"	"	β -hidro



411050

R ¹	R ²	Tonalidad
β -fenoxietilo	$-C_2H_4OCONHCH_2COOM_e$	Azul-verdoso
β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	Azul
H	β -cianoetilo	Violeta
"	ciclopentilo	Azul
β -cianoetilo	β -(m-metoxifenoxi-carbonil)etilo	Violeta
H	H	Azul
β -metoxicarbonil-etilo	β -metoxicarbonil-etilo	Violeta
H	β -(β' -acetoxietoxi)-etilo	Azul
β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	Verde-azulado
"	"	Violeta
etilo	β -cianoetilo	Rojo
"	etilo	Violeta
metilo	β -metoxicarboniletilo	Rojo-azulado
etilo	β -acetoxietilo	Violeta
β -(β' -metoxietoxi-carbonil)etilo	β -(β' -metoxietoxi-carbonil)etilo	"
β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
β -acetoxietilo	β -acetoxietilo	Azul
β -hidroxietilo	etilo	"



- La siguiente Tabla II proporciona otros ejemplos de colorantes de la invención que se obtienen diazotando 2-amino-3:5-dinitrotiofeno y copulando el compuesto diazónico resultante con los componentes de copulación indicados en la segunda columna de la Tabla, empleando métodos similares al descrito en el ejemplo 1. La tercera columna de la Tabla proporciona las tonalidades obtenidas, a partir de estos colorantes, cuando se aplican a un material textil de poliéster aromático.

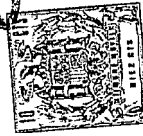
T A B L A II

Ejemplo	Componente de copulación	Tonalidad
108	N-(m-tolil)-pirrolidina	Azul-verdoso
109	N-(m-tolil)-morfolina	"
110	N-fenil-tiamorfolina	"
111	N-(β -cianoetil)-3-hidroxi-1:2:3:4-tetrahydroquinolina	"
15. 112	2:3-dimetil-N-etil-N-(β -acetoxietil)-anilina	"
113	N-(β -hidroxietil)- α -naftilamina	Azul

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 4.046/72 de 28 de enero de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del re-

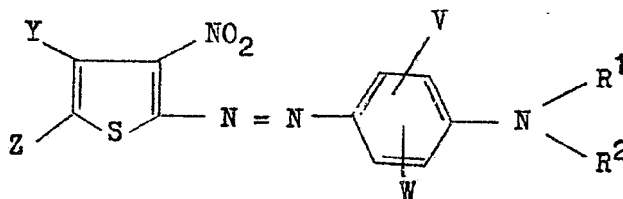
Rey



ferido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES MONOAZOICOS DISPERSOS; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes monoazóicos dispersos, libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, de fórmula:



10.

en la que Y representa hidrógeno, nitro, alquilo inferior o fenilo opcionalmente sustituido; Z es alquilo inferior, fenilo opcionalmente sustituido, nitro, ciano, alcoxi(inferior)carbonilo opcionalmente sustituido o carbonamido; V es hidrógeno, cloro, alquilo opcionalmente sustituido o alcoxi opcionalmente sustituido; W es hidrógeno, cloro, bromo, alquilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, alquilitio

15.

opcionalmente sustituido, alcoxycarbonilo inferior, carbonamido, sulfonamido, alquylcarbonilo inferior, alquylsulfenilo inferior, alquylsulfoniloxi inferior, ciano, trifluormetilo, alquylcarboniloxi inferior, benzoiloxi, alquylsulfonilazino

20.

inferior o sulfamato; R¹ y R² representan independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido, fenilo o heterocíclico o R¹ y R² junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo heterocíclico nitrogenado de 5

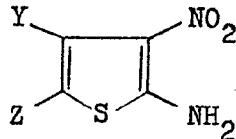
25.

ó 6 miembros, o R¹ puede estar enlazado a V cuando se encuentra en posición orto con respecto al grupo amino, para formar un anillo heterocíclico nitrogenado de 6 miembros, o V y W cuando se encuentran en posición orto entre sí, pueden estar

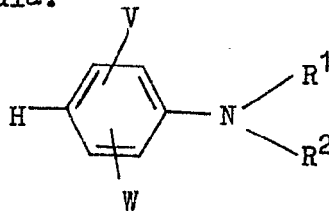
129



unidas conjuntamente para formar un grupo de 4 átomos de carbono tal como para formar un anillo naftaleno; caracterizado porque comprende diazotar una amina de fórmula:



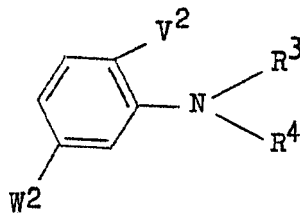
5. y copular el compuesto diazótico resultante con un componente de copulación de fórmula:



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

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como amina se diazota 2-amino-3:5-dinitrotiofeno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se copula con un componente que tiene la fórmula:



15.

en la que R³ es hidrógeno o un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido, R⁴ es un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido, V² es hidrógeno, alquilo inferior o alcoxi inferior y W² es hidrógeno, cloro, bromo, alquilo inferior, alcoxi inferior o trifluorometilo.

20.

4.- Procedimiento para la obtención de colorantes monoazóticos dispersos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

pe

411050 - 23 -



Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 ENE 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MOBET
de P. Elmadot L. Gasta Fervández

Rey