

Int Cl.⁴ C09B 31/043

PATENTE DE INVENCION

417871

ICI CASE Dd.25364-SPAIN

FC7-7-75

~~Int Cl. C09B/006P~~



417871

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS

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 azóicos valiosos para teñir materiales textiles sintéticos, en particular materiales textiles de poliésteres aromáticos.

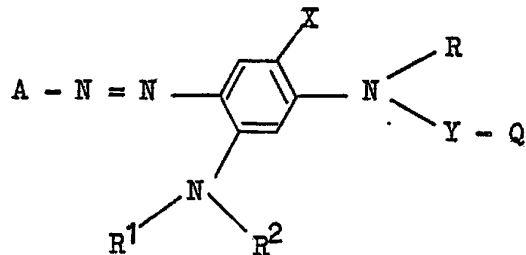
5. De acuerdo con la presente invención, se propor-

417871

- 2 -



cionan colorantes azóicos, libres de grupos ácido sulfónico y otros grupos ácido carboxílico, que corresponden a la fórmula:



5. en la que A representa un radical arilo opcionalmente sustituido libre de un grupo carboalcoxi en una posición orto con respecto al enlace azóico, o un radical heterocíclico nitrogenado opcionalmente sustituido; X representa hidrógeno, alquilo, cloro, bromo o alcoxi; R¹ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido, R² representa un grupo acilo o R¹ y R² conjuntamente forman con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico nitrogenado de 5 ó 6 miembros, que tiene dos grupos -CO- unidos al átomo de nitrógeno; R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo, arilo o heterocíclico, opcionalmente sustituido, o un grupo de fórmula -YQ; Y es un radical alquilenno opcionalmente sustituido y Q es un grupo -OCOZCOOH ó -NR³COZCOOH en donde R³ representa hidrógeno o alquilo y Z representa un enlace directo o un radical alquilenno o arilenno.
- 10.
- 15.
20. En toda esta memoria, los términos "alquilo inferior", "alcoxi inferior" y "alquilenno inferior", representan radicales alquilo, alcoxi y alquilenno, respectivamente, que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.
- Los radicales arilo opcionalmente sustituidos, representados por A, son con preferencia radicales naftilo opcio-
- 25.



- nalmente sustituidos y, sobre todo, radicales fenilo. Como ejemplos de radicales heterociclicos nitrogenados, opcionalmente sustituidos, representados por A, pueden mencionarse los radicales tiazolilo, benzotiazolilo, imidazolilo, bencimidazolilo, triazolilo, pirazolilo y tiazolilo, opcionalmente sustituidos. Los sustituyentes que pueden estar presentes en cualquiera de los radicales representados por A, pueden consistir en cualquiera de los sustituyentes (aparte de los grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico y de los grupos carboalcoxi en posición orto con respecto al enlace azóico cuando A es arilo) que están convencionalmente presentes sobre dichos radicales cuando forman parte de moléculas de colorantes. Como ejemplos específicos de dichos sustituyentes, se mencionan cloro, bromo, nitro, ciano, trifluormetilo, alquilcarbonilo inferior, tal como acetilo, benzilo, alquilsulfonilo inferior tal como etilsulfonilo, acilamino tal como benzoilamino y preferiblemente alquilcarbonilamino inferior tal como acetilamino, dialquilamino inferior tal como dietilamino, alcoxicarbonilo inferior tal como metoxicarbonilo y etoxicarbonilo e hidroxilo, alcoxi inferior, hidroxialcoxiinferior y derivados alcoxi(inferior)-alcoxi(inferior) de los mismos, tales como β -(hidroxilo-, metoxilo- ó etoxilo-)etoxicarbonilo y β -[β' -(hidroxilo- ó etoxilo)-etoxilo]etoxicarbonilo, sulfonamido, carbonamido y sulfamato ($-\text{OSO}_2\text{NH}_2$) y derivados N-fenilo, N-alquilo y N:N-di(alquilo) de los mismos, en particular los derivados N-alquilo inferior y N:N-dialquilo inferior, tales como N-metilsulfonamido, N-metil-N-fenilsulfonamido, N:N-dietilcarbonamido y N-etilsulfamato, y radicales arilazo en particular fenilazo y naftilazo que pueden contener asimismo cualquiera de los sustituyentes anteriores.

417871

- 4 -



- Los radicales alcoxi representados por X son con preferencia radicales alcoxi inferior, tales como metoxi y etoxi. Los radicales alquilo representados por X, R, R¹ y R³ son con preferencia radicales alquilo inferior tales como metilo, etilo, propilo y butilo. Los radicales cicloalquilo opcionalmente sustituidos representados por R son con preferencia radicales ciclohexilo opcionalmente sustituidos. Los radicales arilo opcionalmente sustituidos representados por R son con preferencia radicales fenilo opcionalmente sustituidos, tales como fenilo, toluilo, anisilo, clorofenilo, bromofenilo y nitrofenilo. Los radicales heterociclicos opcionalmente sustituidos representados por R son con preferencia radicales piridilo opcionalmente sustituidos.

- Los radicales alquilo opcionalmente sustituidos representados por R y R¹ son con preferencia radicales alquilo inferior opcionalmente sustituidos, por ejemplo hidroxialquilo inferior tal como β -hidroxietilo y β - ó γ -hidroxipropilo, alcoxi(inferior)alquilo(inferior), tal como β -(metoxi- ó etoxi-)etoxi y γ -metoxipropilo, alcoxi(inferior)alcoxi(inferior)alquilo(inferior), tal como β -(β' -etoxietoxi)etilo, cloroalquilo inferior tal como β -cloroetilo, γ -cloro- β -hidroxipropilo, cianoalquilo inferior tal como β -cianoetilo, alquil(inferior)sulfonilalquilo inferior tal como β -metil-sulfoniletilo, acilalquilo inferior en particular alquilcarbonilalquilo inferior, tal como β -acetiletilo, aminoalquilo inferior tal como β -aminoetilo, aciloxialquilo inferior en particular alquil(inferior)carboniloxialquilo inferior, tal como β -acetiloxietilo, fenilalquilo inferior tal como bencilo y β -feniletilo y alcoxi(inferior)carbonilalquilo inferior, tal como β -(metoxi- ó etoxi-carbonil)etilo y deri-

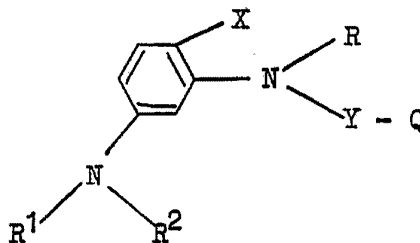


vados hidroxil, alcoxi inferior, hidroxialcoxi inferior y alcoxi(inferior)alcoxi(inferior) de los mismos, tales como β -(β' -hidroxil-, metoxil- ó etoxil-)etoxicarbonilo y β -[β' -(β'' -etoxil)etoxil]etoxicarbonilo.

5. Los radicales alquilenos representados por Z son con preferencia radicales alquilenos inferiores tales como metileno, etileno, trimetileno, propileno y tetrametileno. Los radicales arileno representados por Z son con preferencia radicales 1:3- y 1:4-fenileno que pueden estar sustituidos por grupos metilo, metoxil, cloro, bromo o nitro.
10. Los radicales acilo representados por R² son con preferencia de la fórmula -CO τ ¹ ó -SO₂ τ ² en donde τ ¹ es hidrógeno, alquilo inferior, fenilo o amino y τ ² es alquilo inferior o fenilo. Como ejemplos de los sistemas formados por la unión conjunta de R¹, R² y el átomo de nitrógeno N, para formar un anillo heterocíclico nitrogenado de 5 ó 6 miembros que tiene los dos grupos -CO- unidos al átomo de nitrógeno, pueden mencionarse succinimido, glutarimido y ftalimido.
15. Los radicales alquilenos opcionalmente sustituidos representados por Y son con preferencia radicales alquilenos inferiores tales como metileno, etileno, propileno, trimetileno y tetrametileno, que pueden estar sustituidos, por ejemplo, por cloro, hidroxil o metoxil.
20. De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, los citados colorantes azóicos se preparan por diazotación de una amina de fórmula:
- $$A^1-NH_2$$
- y copulación del compuesto diazo resultante con un componente de copulación de fórmula:
- 25.

417871

- 6 -



5. en la que R, R¹, R², Q, X e Y se definen como anteriormente y A¹ representa un radical arilo opcionalmente sustituido libre de un grupo carboalcoxi en una posición orto con respecto al grupo amino, o un radical heterocíclico nitrogenado, opcionalmente sustituido, y la amina y el componente de copulación están libres de grupos ácido sulfónico y otros grupos ácido carboxílico.

10. El procedimiento de la invención puede efectuarse convenientemente, por ejemplo, añadiendo nitrito sódico a una solución o suspensión de la amina en una solución acuosa de un ácido inorgánico fuerte, o añadiendo la amina a una solución de ácido nitrosilsulfúrico y añadiendo entonces la solución o suspensión resultante del compuesto diazótico a una solución

15. del componente de copulación en agua conteniendo un ácido y/o un líquido orgánico soluble en agua. El pH de la mezcla resultante se ajusta, si es necesario, para facilitar la formación del colorante azótico el cual se aísla entonces de modo tradicional.

20. Como ejemplos de las aminas de fórmula A¹-NH₂ pueden mencionarse 1-naftilamina o 2-cloro-1-naftilamina, pero más especialmente aminas de la serie bencénica, tales como: anilina, o-, m- ó p-toluidina, o-, m- ó p-anisidina, o-, m- ó p-cloroanilina, o-, m- ó p-bromoanilina, o-, m- ó p-nitro-



- anilina, 2:5-dicloroanilina, 2:4-dinitroanilina, 2:4-dinitro-6-(cloro ó bromo)anilina, 4-metanosulfonil-anilina, 4-amino-benzotri-fluoruro, 4- ó 5-nitro-2-toluidina, 4- ó 5-nitro-2-anisidina, 4- ó 5-cloro-2-anisidina, 4- ó 5-cloro-2-toluidina, 4- ó 5-bromo-2-anisidina, 2:6-di(cloro- ó bromo)-4-nitroanilina, 2:4:6-trinitroanilina, 2-amino-5-nitrobenzotri-fluoruro, 2:4-bis(metanosulfonil)anilina, 2-(cloro- ó bromo)-4-nitroanilina, 4-aminobenzamida, 2:6-di(cloro- ó bromo)-anilina-4-sulfonamida, 2:6-di(cloro- ó bromo)-4-metilsulfonil-anilina,
5. 2:5-di(cloro- ó bromo)-4:6-di-nitroanilina, 2-amino-3:5-dinitrobenzotri-fluoruro, 3-amino-2-(cloro- ó bromo)-4:6-dinitro-(tolueno ó anisol), 3-amino-4-(cloro- ó bromo)-2:6-dinitro-(tolueno ó anisol), 2- ó 4-cianoanilina, 4-nitro-2-cianoanilina, 2:4-dinitro-6-cianoanilina, 2-nitro-4-cianoanilina, 2-cloro-4-cianoanilina, 1- ó 2-aminoantraquinona, 3-amino-2:4:6-trinitrotolueno, 2-(cloro- ó bromo)-4-metilsulfonil-anilina,
10. 3-(cloro- ó bromo)-4-tiocianatoanilina, 2-(cloro- ó bromo)-4-sulfamil-anilina, 2-amino-5-nitrofenilmetanosulfona, 2-amino-3:5-dinitrofenilmetilsulfona, 2-amino-3-(cloro- ó bromo)-5-nitrofenilmetilsulfona, 2-sulfamil-4-nitroanilina, 2-metilsulfamil-4-nitroanilina, 2-etilsulfamil-4-nitroanilina, 2-butilsulfamil-4-nitroanilina, 2-dimetilsulfamil-4-nitroanilina, 2-metilsulfamil-4:6-dinitroanilina, 2-metilsulfamil-4-nitro-6-(cloro- ó bromo)-anilina, 2-fenilsulfamil-4-nitroanilina,
15. β -metoxietil 3- ó 4-aminobenzoato, β -hidroxietil 3- ó 4-aminobenzoato, anilina 2-, 3- ó 4-sulfamato, 2-amino-4-cloro-fenilsulfamato, anilina 2-, 3- ó 4-N:N-dimetilsulfamato, 4-aminoazobenceno y 4-amino-4'-nitroazobenceno, y aminas heterocíclicas tales como 2-aminotiazol, 5-nitro-2-aminotiazol,
20. 6-(metoxi-, etoxi-, cloro-, nitro-, tiocianato ó metilsulfo-
25. 30.

417871

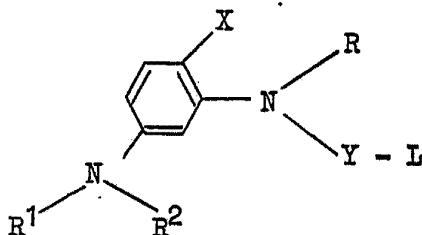
- 8 -



nil)-2-aminobenzotiazol, 2-amino-4-fenil-1:3:5-tiadiazol y 2-metil-3-amino-5-nitroindazol.

Los componentes de copulación de la fórmula anterior pueden obtenerse, por ejemplo, acilando los compuestos correspondientes de fórmula:

5.



en la que L es un grupo hidroxil o un grupo $-NHR^3$ y R, R^1 , R^2 , R^3 , X e Y se definen como anteriormente, con un ácido dicarboxílico de fórmula $HOOC.Z.COOH$ o el correspondiente anhídrido, en donde Z se define como anteriormente.

10.

Como ejemplos específicos de los componentes de copulación, pueden mencionarse: 3-acetilamino-N-(metil-, etil-, n-propil-, β -hidroxietil-, β -cianoetil-, ó β -metoxicarboniletal)-N-(β -oxaliloxietil)anilina, 3-benzoilamino-N-

15.

(γ -cloro- β -hidroxipropil)-N-(β -oxaliloxietil)anilina, 2-metoxi-5-(acetilamino-, metilsulfonil-amino- ó propionilamino)-N-(metil-, etil-, β -hidroxietil-, β -cianoetil- ó β -acetoxietil)-N- β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina,

20.

3-propionilamino-N-(β -cianoetil-, fenil- ó bencil)-N- β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina, 3-acetilamino-N-(γ -cloro- β -hidroxipropil)-N- β -(o-carboxibenzoiloxi)etil/anilina, 2-metil-5-(β -cloropropionilamino)-N-(β -metoxietil)-N- β -(carboxiacetoxi)etil/anilina, 3-acetilamino-N-(β -metoxicarboniletal)-N- ω -(β' -carboxipropioniloxi)butil/anilina,

25.

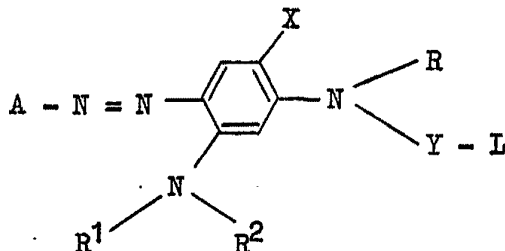
3-ureido-N-(β -fenoxietil)-N- ω -(ω' -carboxibutilcarboniloxi)-



butil/anilina y 3-metilsulfonilamino-N-(γ -metoxipropil)-N- β -(ω '-carboxivaleroiloxi)etil/anilina.

Los colorantes azóicos de la invención pueden obtenerse también mediante el proceso que comprende acilar un compuesto azóico de fórmula:

5.



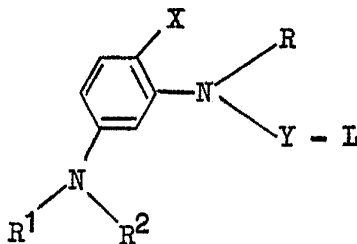
con un ácido dicarboxílico de fórmula HOOC.Z.COOH o el correspondiente anhídrido, en cuyas fórmulas A, R, R^1 , R^2 , L, X, Y y Z se definen como anteriormente.

10.

Este procedimiento puede efectuarse convenientemente agitando los reactantes conjuntamente en un líquido orgánico inerte y en presencia de un catalizador, tal como ácido sulfúrico y aislando a continuación el colorante resultante de modo convencional.

15.

Los citados compuestos azóicos pueden obtenerse por diazotación de una amina de fórmula $\text{A}^1 - \text{NH}_2$ y copulación con un componente copulante de fórmula:



teniendo los símbolos los mismos significados dados anteriormente.

20.

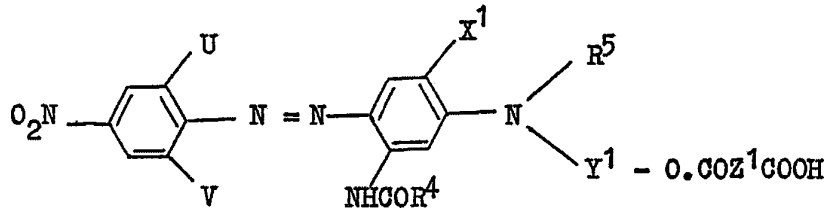
Una clase preferida de los colorantes de la inven-

417871

- 10 -



ción, comprende los colorantes de fórmula:



5. en la que U y V representan, independientemente, hidrógeno, cloro, bromo, nitro o ciano; X¹ es hidrógeno o alcoxi inferior; R⁴ es hidrógeno o alquilo inferior; R⁵ es hidrógeno o un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido; e Y¹ y Z¹ representan, independientemente, alquileo inferior.

10. Los colorantes de la invención proporcionan tonalidades que oscilan desde amarillo a azul cuando se aplican a materiales textiles sintéticos, como dispersiones, según métodos que ya han sido totalmente descritos en la técnica anterior. Los materiales textiles sintéticos que pueden ser teñidos incluyen particularmente poliésteres aromáticos, por ejemplo tereftalato de polietileno pero también ésteres celulósicos, por ejemplo acetato de celulosa y triacetato de celulosa,
15. poliamidas, por ejemplo nylon 66 y nylon 6, poliacrilonitrilo y poliuretanos y mezclas de las fibras antes mencionadas entre sí y con fibras naturales tales como lana y fibras celulósicas.

20. Los colorantes son particularmente valiosos para teñir materiales textiles de poliésteres aromáticos mediante un proceso que comprende disolver los colorantes en una solución acuosa de un álcali, añadir un ácido y teñir entonces dichos materiales textiles en los baños de teñido resultantes
25. empleando condiciones de teñido convencionales (por ejemplo,



teñido a 130°C bajo presión superatmosférica).

5. Dichos colorantes poseen excelentes propiedades de formación sobre materiales textiles de poliésteres aromáticos permitiendo de este modo la fácil obtención de fuertes profundidades de color. Los tejidos resultantes tienen excelente solidez a la luz, a los tratamientos en húmedo, a los tratamientos térmicos en seco y al frotado.

10. Los colorantes pueden aplicarse también a materiales textiles sintéticos mediante el proceso de estampación por transferencia de colores.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos en los cuales las partes y porcentajes son en peso:

EJEMPLO 1

15. Se añaden 6 partes de una solución acuosa concentrada de ácido clorhídrico a una solución de 3,54 partes de 2-cloro-4-nitroanilina en 40 partes de ácido acético, se enfría la mezcla a 2°C y se añaden 11 partes de una solución acuosa 2N de nitrito sódico. Después de agitar durante 15 minutos a 5°C,
20. se destruye el exceso de ácido nitroso mediante la adición de ácido sulfámico. La solución resultante del compuesto diazónico se añade entonces a una solución de 7,9 partes de 3-acetilamino-N-(β-cianoetil)-N-(β-(γ'-carboxipropioniloxi)etil)anilina en 150 partes de una mezcla hielo/agua que contiene 150
25. partes de acetona. La mezcla se agita durante 1 hora a 10°C y el colorante precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.

30. Cuando se dispersa en un medio acuoso, el colorante tiñe los materiales textiles de poliéster aromático en tonalidades rojas de excelentes propiedades de solidez.

417871

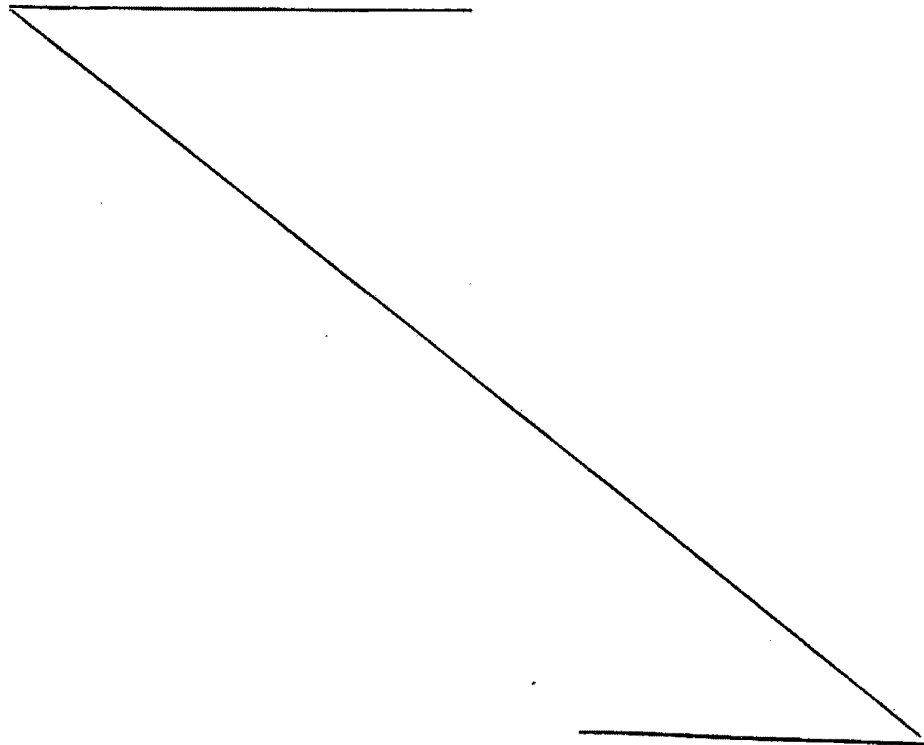


5. La 3-acetilamino-N-(β -cianoetil)-N-(β -(γ '-carboxipropioniloxi)etil)anilina fué obtenida haciendo reaccionar 3-acetilaminoanilina con acrilonitrilo y a continuación con etilenclorhidrina y acilando por último con anhídrido succínico.

Se obtiene el mismo colorante por copulación de 2-cloro-4-nitroanilina diazotada a 3-acetilamino-N-(β -cianoetil)-N-(β -hidroxi)etil)anilina y ulterior acilación con anhídrido succínico.

10. La siguiente tabla proporciona otros ejemplos de los colorantes de la invención que se obtienen por diazotación de las aminas indicadas en la segunda columna de la tabla y ulterior copulación con los componentes copulantes indicados en la tercera columna de la tabla. La cuarta columna de la tabla muestra las tonalidades obtenidas cuando los colorantes son aplicados a un material textil de poliéster aromático.

15.



417871

- 13 -



Ejemplo	Amina	Componente de copulación	Tonalidad
2	2:4-dinitro-6-cloroanilina	2-metoxi-5-acetilamino-N-etil-N- β -(γ '-carboxipropioniloxi)etil/anilina	Azul-verdoso
3	"	2-metoxi-5-metilsulfonil-amino-N-propil-N- β -(γ '-carboxipropioniloxi)etil/anilina	Azul
4	2:4-dinitro-6-bromoanilina	3-benzoilamino-N-(β -cianoetil)-N- β -(γ '-carboxipropioniloxi)etil/anilina	Rojo sangre
5	2-cloro-4-nitro-6-cianoanilina	3-acetilamino-N-etil-N- β -(γ '-carboxipropioniloxi)etil/anilina	Azul-rojizo
6	4-nitroanilina	"	Rojo
7	3-metil-4-nitro-5-amino-1:2-tiazol	"	Azul-rojizo
8	2-amino-5-nitro-1:3:4-tiadiazol	"	Azul
9	2:4-dinitro-6-bromoanilina	"	Azul-marino
10	2:4-dinitro-6-cloroanilina	"	"
11	4-nitroanilina	3-metilsulfonilamino-N-etil-N- β -(γ '-carboxipropioniloxi)etil/anilina	Escarlata
12	2-cloro-4-cianoanilina	3-acetilamino-N-(β -cianoetil)-N- β -(ω '-carboxibutilcarboniloxi)etil/anilina	Naranja
13	2-metoxi-5-nitroanilina	"	Amarillo
14	4-amino-4'-nitroazobenceno	3-acetilamino-N-(β -cianoetil)-N- β -(γ '-carboxipropilcarboniloxi)etil/anilina	Rojo sangre
15	2-amino-6-tiocianato benzotiazol	3-acetilamino-N-(β -cianoetil)-N- β -(p-carboxibenzoiloxi)etil/anilina	Rojo
16	2-amino-6-nitrobenztiazol	"	Rojo sangre

417871

- 14 -



Ejemplo	Amina	Componente de copulación	Tonalidad
17	3-etoxycarbonilanilina	3-acetilamino-N-(β -cianoetil)-N- β -(p-carboxibenzoiloxi)etil/anilina	Amarillo
18	4-nitroanilina	3-acetilamino-N- β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina	Escarlata
19	2:4-dinitroanilina	"	Rojo sangre
20	2-cloro-4-nitroanilina	3-metilsulfonilamino-N- γ -(β' -carboxipropioniloxi)propil/anilina	Rojo
21	"	3-propionilamino-N- γ -(β' -carboxipropioniloxi)propil/anilina	Rojo
22	"	3-acetilamino-N-(β -metoxietil)-N- β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina	Rojo
23	"	3-acetilamino-N-(γ -cloro- β -hidroxipropil)-N- β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina	Rojo
24	"	3-acetilamino-N:N-di β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina	Rojo
25	2:5-dicloro-4-tiocianatoanilina	3-benzoilamino-N-(β -metoxietil)-N- β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina	Escarlata
26	"	3-acetilamino-N-(β -metoxycarboniletal)-N- β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina	Naranja
27	4-nitroanilina	3-ursido-N-(β -cianoetil)-N- β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina	Rojo
28	"	3-acetilamino-N-bencil-N- β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina	Rojo
29	"	3-acetilamino-N-(β -hidroxietil)-N- β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina	Rojo

41787.1

- 15 -



Ejemplo	Amina	Componente de copulación	Tonalidad
30	2-amino-5-nitrobenzamida	3-acetilamino-N-etil-N- γ - β -(β' -carboxipropionil-N-metilamino)etil/anilina	Rojo sangre
31	2-metoxi-4-nitroanilina	3-(N-acetil- β -cianoetil-amino)-N-(β -cianoetil)-N- γ - β -(ω' -carboxibutilcarboniloxi)etil/anilina	Rojo
32	4-nitroanilina	3-(β -cloropropionilamino)-6-metil-N-etil-N- γ - β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina	Rojo
33	2-ciano-4-nitroanilina	2-cloro-5-acetilamino-N- γ - β -(ω' -carboxibutilcarboniloxi)etil/anilina	Rojo
34	2-cloro-4-nitroanilina	3-succinimido-N-etil-N- ω -(β' -carboxipropioniloxi)amil/anilina	Rojo
35	4-cianoanilina	3-acetilamino-N-ciclohexil-N- γ -(β' -carboxipropioniloxi)propil/anilina	Escarlata
36	2:5-dicloroanilina	3-acetilamino-N-fenil-N- γ -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina	Amarillo
37	3-aminobenzamida	3-propionilamino-N-(γ -cloro- β -hidroxipropil)-N- γ - β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina	Escarlata
38	2-cloro-4-nitroanilina	3-benzoilamino-N-etil-N- γ -cloro- β -(β' -carboxipropioniloxi)propil/anilina	Rojo
39	2:4-dinitro-6-bromoanilina	3-acetilamino-N-etil-N- γ -metoxi- β -(β' -carboxipropioniloxi)propil/anilina	Azul
40	4-nitroanilina	3-acetilamino-N-(pirid-2'-il)-N- γ - β -(β' -carboxipropioniloxi)etil/anilina	Rojo-azulado
41	2:4-dinitro-6-cianoanilina	3-acetilamino-N-etil-N- γ - β -(ω' -carboxibutilcarboniloxi)etil/anilina	Azul marino

417871

- 16 -



Ejemplo	Amina	Componente de copulación	Tonalidad
42	2-bromo-4-nitroanilina	3-acetilamino-N-etil-N- β -(ω '-carboxioctilcarboniloxi)etil/anilina	Rojo
43	4-nitroanilina	3-acetilamino-N-etil-N- β -(3'-carboxi-5'-nitrobenzoiloxi)etil/anilina	Rojo
44	2-ciano-4-nitroanilina	3-acetilamino-N-etil-N- β -(carboxicarboniloxi)-etil/anilina	Violeta
45	2-amino-4-fenil-1:3:5-tiadiazol	3-acetilamino-N-etil-N- β -(β '-carboxipropioniloxi)etil/anilina	Rojo-azulado
46	5-nitro-2-aminotiazol	3-acetilamino-N-etil-N- β -(ω '-carboxibutilcarboniloxi)etil/anilina	Azul
47	6-nitro-2-aminobenzotiazol	"	Azul-verdoso
48	2:4-dinitroanilina	2-metoxi-5-acetilamino-N-etil-N- β -(β '-carboxipropioniloxi)etil/anilina	Azul-marino
49	2:4-dinitro-6-bromoanilina	"	Azul-marino
50	2-metil-3-amino-5-nitroindazol	2-metoxi-5-acetilamino-N-etil-N- β -(ω '-carboxibutilcarboniloxi)-etil/anilina	Azul-verdoso
51	2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol	3-acetilamino-N-n-oetil-N- β -(β '-carboxipropioniloxi)etil/anilina	Violeta

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 alte-



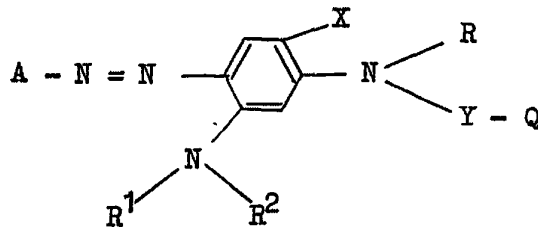
4178711

ren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 38.006/72 de 15 de agosto de 1.972, acogándose 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 AZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

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



15.

en la que A representa un radical arilo opcionalmente sustituido libre de un grupo carboalcoxi en una posición orto con respecto al enlace azóico, o un radical heterocíclico nitrogenado opcionalmente sustituido; X representa hidrógeno, alquilo, cloro, bromo o alcoxi; R¹ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido, R² representa un grupo acilo o R¹ y R² conjuntamente forman con el

20.

átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico nitrogenado de 5 ó 6 miembros, que tiene dos grupos -CO- unidos al átomo de nitrógeno; R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, cicloalquilo, arilo o heterocíclico, opcionalmente sustituido, o un grupo de fórmula -YQ; Y es un radical alquilo opcionalmente sustituido y Q es un grupo -COOZCOOH ó

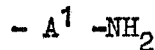
25.

417871

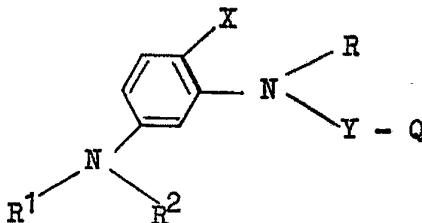
- 18 -



$-\text{NR}^3\text{COZCOOH}$ en donde R^3 representa hidrógeno o alquilo y Z representa un enlace directo o un radical alquileno o arileno; caracterizado porque comprende diazotar una amina de fórmula:

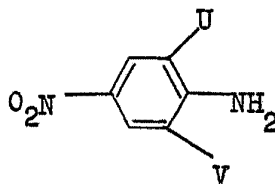


5. y copular el compuesto diazótico resultante con un componente de copulación de fórmula:



10. en donde R, R^1 , R^2 , Q, X e Y se definen como anteriormente y A^1 representa un radical arilo opcionalmente sustituido libre de un grupo carboalcoxi en una posición orto con respecto al grupo amino, o un radical heterocíclico nitrogenado opcionalmente sustituido, estando libres la amina y el componente de copulación de grupos ácido sulfónico y de otros grupos ácido carboxílico.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se diazota una amina de fórmula:



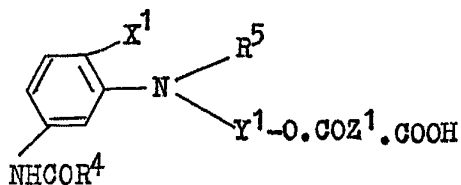
en la que U y V representan, independientemente, hidrógeno, cloro, bromo, nitro o ciano.

20.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto diazótico resultante se copu-



la con un componente de fórmula:



5. en la que X¹ es hidrógeno, o alcoxi inferior; R⁴ es hidrógeno o alquilo inferior; R⁵ es hidrógeno o un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido; e Y¹ y Z¹ representan, independientemente, alquileo inferior.

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

10. Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 AGO. 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MONER
 por el Firmado de la Gracia Encargado