



Int. Cl.: C09B; C07D/206P

427387

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

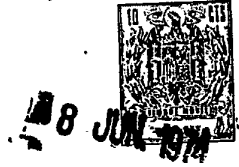
SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 25 Boulevard de l'Amiral Bruix, PARIS

16^e, Francia

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE COLORANTES.

Prioridad: Patente francesa n^o 73 22695 del 21-6-73



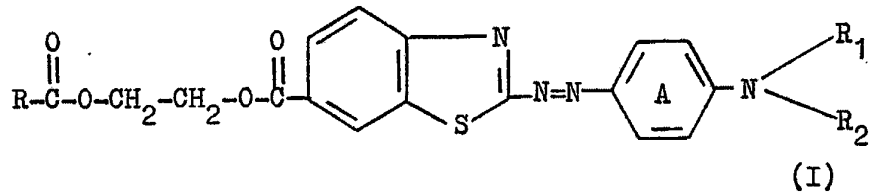
1

Esta invención, realizada en los servicios de la firma solicitante, tiene por objeto nuevos colorantes mono-azoicos insolubles en agua, especialmente interesantes para la coloración de las fibras sintéticas.

5

Estos nuevos compuestos pueden ser representados por la fórmula general:

10



15

donde R representa un grupo metilo o etilo, R₁ representa un grupo alquilo eventualmente sustituido, R₂ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo eventualmente sustituido y el núcleo bencénico A puede estar sustituido, estando exentos los colorantes de grupos que provoquen la solubilidad en agua por formación de iones, como los grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico libres.

20

Como sustituyentes eventuales de los grupos alquilo representados por R₁ y R₂ podemos citar los átomos de hidrógeno, los grupos nitrilo, hidroxilo, alcoxi, acilo, aciloxi y carboalcoxi. Como ejemplos de radicales R₁ y R₂ podemos mencionar los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, β-cianoetilo, β-hidroxietilo, β,γ-dihidroxi-propilo, carbometoxietilo, β-acetoxietilo, β,γ-diacetoxi-propilo, metoxietilo, β-cloroetilo, 2-acetiletilo, β-cinamoiloxietilo y β-benzoiloxietilo. Como ejemplos de radicales R₁ también podemos citar los grupos 1,2-dimetoxicarbonil-etilo, 1,2-dietoxicarbonil-etilo, 2-hidroxil-3-cloro-propilo y 2-acetoxi-3-cloro-propilo.

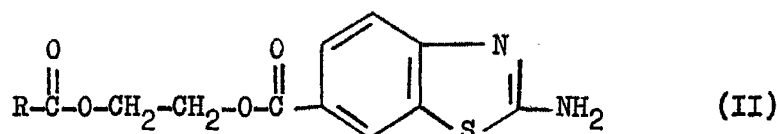
30

Como sustituyentes eventuales del núcleo A podemos

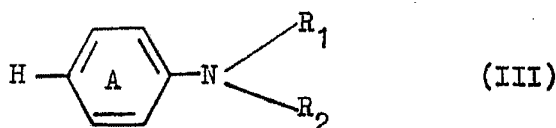


1 citar los átomos de halógeno y los grupos alquilo, alcoxi y acilamino.

5 Los colorantes de la invención pueden ser preparados por copulación del derivado diazoico de una amina de fórmula:

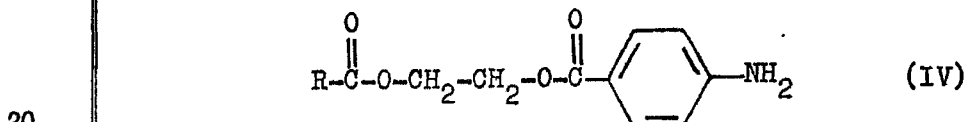


10 con un compuesto de fórmula:



15 donde A, R, R₁ y R₂ son los definidos anteriormente.

Las aminas de fórmula (II) son productos nuevos y, como tales, forman parte de esta invención. Pueden ser preparadas a partir de aminas de fórmula:



20 descritas en la patente francesa 1.600.818 de 26 de Junio de 1968, por ejemplo por reacción con el tiocianógeno y ciclación subsiguiente de los ésteres β-aciloxietílicos del ácido 4-amino-5-tiocianato-benzoico así obtenidos.

25 Como ejemplos de copulantes de fórmula (III) podemos mencionar la N-etilanilina, N-propilanilina, N-butilanilina, N-etil-N-(β-cianoetil)anilina, N,N-bis(β-cianoetil)anilina, N-etil-N-(β-hidroxi-etil)anilina, N,N-bis(β-hidroxi-etil)anilina, N-etil-N-(β-acetoxi-etil)anilina, N,N-bis(β-acetoxi-etil)anilina, N-(β-cianoetil)-N-(β-acetoxi-etil)anilina, N-(β-

30



1 cianoetil)-N-(β -hidroxietil)anilina, N-etil-N-(β -carbetoxi-
etil)anilina, N,N-bis(β -carbetoxietil)anilina, N-(β -ciano-
etil)-N-(β -carbetoxietil)anilina, N-(β -acetoxietil)-N-(β -
5 carbetoxietil)anilina, N-(β -cianoetil)-N-(β -metoxietil)ani-
lina, N-(β -etoxietil)-N-(β -carbetoxietil)anilina, N-etil-N-
(β -cloroetil)anilina, N-propil-N-(2-acetil-etil) anilina, N-
butil-N-(β , γ -dihidroxipropil)anilina, N-etil-N-(β , γ -diaceto-
xipropil)anilina, N-etil-N-(β -cianoetil)-meta-toluidina, N,-
N-bis(β -cianoetil)meta-toluidina, N-etil-N-(β -acetoxietil)me-
10 ta-toluidina, N-(β -cianoetil)-N-(β -acetoxietil)meta-toluidina,
N-etil-N-(β -carbetoxietil)meta-toluidina, N,N-bis(β -acetoxi-
etil)meta-toluidina, N,N-bis(β -carbetoxietil)meta-toluidina,
N-etil-N-(β -carbetoxietil)meta-cloroanilina, N-etil-N-(β -ace-
15 toxi-etil)meta-cloroanilina, N-etil-N-cianoetil-meta-cloroani-
lina, N,N-bis(β -acetoxietil)-3-acetilamino-anilina, N,N-bis-
(β -carbetoxietil)-3-acetilamino-anilina, N,N-bis(β -acetoxi-
etil)-2-metoxi-5-acetilamino-anilina, el éster dimetílico
del ácido N-etil-N-fenil-2-aminosuccínico y N-etil-N-(2-ace-
20 toxi-3-cloro-propil)anilina.

En estado finamente dividido, los nuevos colorantes
son muy apropiados para la coloración de textiles, como fi-
bras, hilos, borra, tejidos y tricotados, a base de poliés-
teres lineales y de triacetato de celulosa. Algunos de ellos
son igualmente adecuados para la coloración de textiles a ba-
25 se de acetilcelulosa (2,5 acetato) y de poliamidas.

Algunos colorantes de fórmula (I) se prestan a la
coloración en masa de barnices, aceites, resinas sintéticas
y fibras sintéticas hiladas a partir de sus soluciones en
disolventes orgánicos.

30 Además, buen número de compuestos de fórmula (I)



1 son especialmente interesantes debido a su solubilidad en los hidrocarburos clorados, como el tricloroetileno y el percloroetileno, lo que permite aplicarlos en medio disolvente sobre las fibras de poliéster.

5 Estos nuevos colorantes poseen una buena afinidad para las fibras antes citadas a las que colorean en tonalidades sólidas a la luz, a los gases de combustión y a las pruebas húmedas. Presentan en particular una notable solidez a la sublimación y, en este aspecto, son netamente superiores a los
10 colorantes afines descritos en la patente francesa 1.464.491 del 19 de Enero de 1966. Ha sido sorprendente comprobar que esta mejora de la solidez a la sublimación no se hace en detrimento de la afinidad.

15 Los ejemplos siguientes, en los que las partes indicadas se dan en peso, ilustran la invención sin limitarla.

EJEMPLO 1

20 En una mezcla de 51 partes de ácido acético y 9 partes de ácido propiónico se vierten con agitación y manteniendo la temperatura a 5°C, 48 partes de ácido nitrosilsulfúrico conteniendo 2 partes de anhídrido nitroso. A la mezcla mantenida a 5°C se añaden lentamente 14 partes de éster β-acetoxietílico del ácido 2-amino-benzotiazol-6-carboxílico, después una mezcla de 42,5 partes de ácido acético y 7,5 partes
25 de ácido propiónico y finalmente, después de 3 horas a 0-5°C, 2 partes de urea. La solución transparente del derivado diazoico así obtenido se introduce entonces poco a poco en una mezcla de 10,3 partes de N-etil-N-cianoetil-meta-toluidina y 100 partes de ácido acético, manteniendo la temperatura a 0-
30 5°C por adición de un poco de hielo. A continuación se añaden 300 partes de una solución de acetato sódico al 25 %, se agi-



1 ta durante 2 horas, se filtra, se lava hasta neutralidad con
 agua y se mastica el colorante con un dispersante. Tiñe a las
 fibras de poliéster en una tonalidad roja muy sólida, en es-
 pecial a la sublimación.

5 El éster β -acetoxietílico del ácido 2-amino-benzotiazol-6-carboxílico utilizado en este ejemplo puede ser prepara-
 do como sigue:

Se suspenden 220 partes de éster β -acetoxietílico
 del ácido p-aminobenzoico y 333 partes de tiocianato amónico
 10 en 1000 partes de ácido acético. Se enfría hasta 15°C y des-
 pués se añade poco a poco a lo largo de 2 horas, sin pasar
 de 15°C, una solución de 176 partes de bromo en 300 partes
 de ácido acético. Se deja bajo agitación durante una hora a
 15°C, después se deja en reposo durante una noche y se vier-
 te la mezcla sobre 2500 partes de agua conteniendo 15 partes
 15 de ácido clorhídrico de 19°Bé. A continuación se calienta has-
 ta 95°C, se filtra a esta temperatura, se neutraliza el fil-
 trado enfriado por adición de 700 partes de carbonato sódico,
 se filtra de nuevo, se lava el precipitado con 2000 partes
 20 de agua, se filtra y se seca a 60°C. Así se obtienen 215 par-
 tes de éster β -acetoxietílico del ácido 2-amino-benzotiazol-
 6-carboxílico, p.f. 191-192°C.

	Análisis elemental	C %	H %	N %	S %
25	Calculado para $C_{12}H_{12}N_2O_4S$	51,42	4,28	10	11,43
	Encontrado	50,38	4,08	9,85	11,23

La tabla siguiente contiene otros ejemplos de colo-
 rantes según la invención, preparados como en el ejemplo an-
 terior.

30



	Ej.	R	Copulante de fórmula (III)	Tonalidad sobre filmas de poliéster
1	2	metilo	N-etil-N-(β -cianoetil)anilina	roja
	3	"	N-etil-N-(β -cinamoiloxietil)anilina	"
	4	"	N,N-bis(β -acetoxietil)anilina	escarlata
5	5	"	N-(β -hidroxietil)-N-(β -cianoetil)anilina	roja
	6	"	N-(β -hidroxietil)-N-(β -carbetoxietil)anilina	"
	7	"	N-(β -hidroxietil)-N-(β -metoxietil)anilina	"
10	8	"	N-(β -hidroxietil)-N-(β -acetoxietil)anilina	"
	9	"	N-(β -cianoetil)-N-(β -metoxietil)anilina	"
	10	"	N-(β -cianoetil)-N-(β -acetoxietil)anilina	escarlata
15	11	"	N-etil-N-(β -carbetoxietil)anilina	roja
	12	"	N-(β -metoxietil)-N-(β -carbometoxietil)anilina	"
	13	"	N-(β -metoxietil)-N-(β -acetoxietil)anilina	"
	14	"	N-(β -cianoetil)-N-(2-acetil-etil)anilina	escarlata
20	15	"	N-(β -metoxietil)-N-(2-acetil-etil)anilina	roja
	16	"	N,N-bis(β -cianoetil)anilina	escarlata
	17	"	N,N-bis(β -carbetoxietil)anilina	roja
	18	"	N-(β -cloroetil)-N-(β -carbetoxietil)anilina	"
25	19	"	N-(β -cloroetil)-N-(β -metoxietil)anilina	"
	20	etilo	N-etil-N-(β -cianoetil)meta-toluidina	"
	21	metilo	N-etil-N-(β -fenoxietil)meta-toluidina	"
30	22	"	N-etil-N-(β -acetoxietil)meta-toluidina	"



1974

	Ej.	R	Copulante de fórmula (III)	Tonalidad sobre fibras de poliéster
1	23	metilo	N-etil-N-(β -carbetoxietil)meta-toluidina	roja
5	24	"	N-(β -hidroxietil)-N-(β -cianoetil)meta-toluidina	"
	25	"	N-(β -cianoetil)-N-(β -acetoxietil)meta-toluidina	"
	26	"	N-(β -acetoxietil)-N-(β -carbetoxietil)meta-toluidina	"
	27	"	N-(β -cianoetil)-N-(β -carbetoxietil)meta-toluidina	"
10	28	"	N,N-bis(β -cianoetil)meta-toluidina	"
	29	"	N,N-bis(β -acetoxietil)meta-toluidina	"
	30	"	N,N-bis(β -carbetoxietil)meta-toluidina	"
15	31	"	N-(β -cianoetil)-N-(β -metoxietil)meta-toluidina	"
	32	"	N-butil-N-(β -cianoetil)meta-toluidina	"
	33	"	N-butil-N-(β -cloroetil)meta-toluidina	"
20	34	"	N-(β -cloroetil)-N-(β -metoxietil)meta-toluidina	"
	35	"	N-etil-N-(β -carbetoxietil)meta-cloroanilina	"
	36	"	N-etil-N-(β -cianoetil)meta-cloroanilina	"
25	37	"	N-etil-N-(β -hidroxietil)meta-cloroanilina	"
	38	"	N-etil-N-(β -acetoxietil)meta-cloroanilina	"
	39	"	N-etil-N-(β -cianoetil)-N'-acetilmeta-fenilendiamina	rubi
30	40	"	N-etil-N-(β -hidroxietil)-N'-acetilmeta-fenilendiamina	"



1

5

10

15

20

25

30

Ej.	R	Copulante de fórmula (III)	Tonalidad sobre fibras de poliéster
41	metilo	N-etil-N-(β-acetoxietil)-N'-acetil-meta-fenilendiamina	rubí
42	"	N-etil-N-(β-carbetoxietil)-N'-acetil-meta-fenilendiamina	"
43	"	N,N-bis(β-hidroxietil)-N'-acetil-meta-fenilendiamina	"
44	"	N-(β-cianoetil)-N-(β-hidroxietil)-N'-acetil-meta-fenilendiamina	"
45	"	N-(β-cianoetil)-N-(β-acetoxietil)-N'-acetil-meta-fenilendiamina	"
46	"	N,N-bis(β-acetoxietil)-5-acetilamino-2-metoxi-anilina	violeta
47	"	N,N-bis(β-hidroxietil)-5-acetilamino-2-metoxi-anilina	"
48	etilo	N-etil-N-(2-acetoxi-3-cloro-propil)anilina	roja
49	"	éster dimetílico del ácido N-etil-N-fenil-2-amino-succínico	"
50	metilo	N-etil-N-(β-acetoxietil)-N'-propionil-meta-fenilendiamina	rubí
51	"	N-etil-N-(β-acetoxietil)-N'-benzoil-meta-fenilendiamina	"
52	"	N-etil-N-(β-acetoxietil)-N'-cinnamoil-meta-fenilendiamina	"
53	"	N,N-bis(β-acetoxietil)-5-acetilamino-2-etoxi-anilina	violeta
54	"	N-etil-N-(β-acetoxietil)-3-etil-anilina	roja

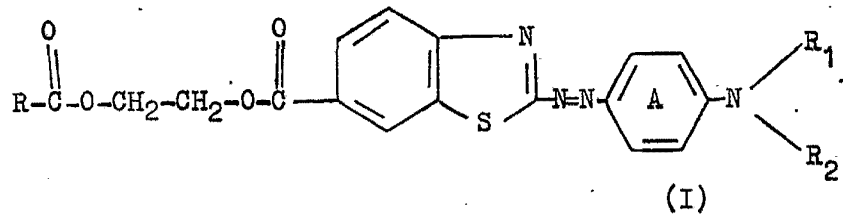
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de colorantes de fórmula general:



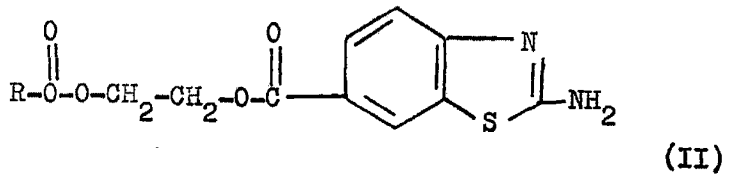
1



5

donde R representa un grupo metilo o etilo, R₁ representa un grupo alquilo eventualmente sustituido, R₂ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo eventualmente sustituido y el núcleo bencénico A puede estar sustituido, estando exenta la molécula de grupos que provoquen la hidrosolubilidad por formación de iones, cuyo procedimiento se caracteriza por copular el derivado diazoico de una amina de formula:

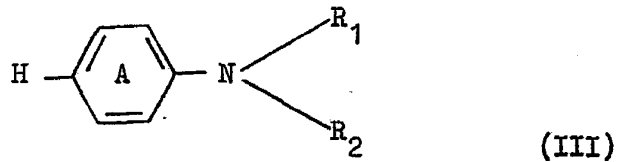
10



15

con un compuesto de fórmula:

20



donde A, R, R₁ y R₂ son los definidos anteriormente.

25

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES.

Ry

30



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 18 de Junio de 1.974

BERNARDO UNGRIA
P.D.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "B. Ungria", written over the typed name and "P.D.".

10

15

20

25

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Roz", located at the bottom left of the page.

30