

439259

19 1975

P.- 60.785

File P-0496  
Spain

Int. Cl.:	C07F, D06P
-----------	------------

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN

a nombre de CROMPTON & KNOWLES CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 345 Park Avenue, Nueva York, Nueva York,  
Estados Unidos de América.

por: " UN METODO DE PREFARAR NUEVOS COMPUESTOS DISAZO "

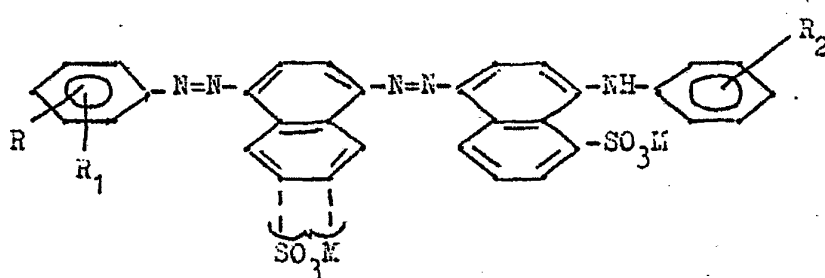
- 1 -

22.7.75

**POOR  
QUALITY**

Esta invención se refiere a un nuevo grupo de compuestos disazoicos que son útiles como tintes para fibras textiles y tejidos de poliamida.

Los compuestos de esta invención tienen la estructura:



15

en la que R es Cl, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OCH<sub>3</sub> ó -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub> es -H, -Cl, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OCH<sub>3</sub> ó -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>2</sub> es -H ó -CH<sub>3</sub>; y M es -H, -Na, -K, -Li, ó -NH<sub>4</sub>.

20

Los compuestos de esta invención son tintes ácidos solubles en agua que dan tonalidades azul marino al nylon y otras fibras de poliamidas, exhiben solidez satisfactoria a la luz y al lavado, y tiñen las fibras de nylon en un amplio intervalo de pH. Dichos compuestos son capaces de teñir eficientemente el nylon a pH neutro y alcalino. Son útiles también como tintes para poliamidas naturales tales como seda y lana.

25

Debido a su capacidad de tinción en medio neutro, los compuestos de esta invención pueden utilizarse

en mezcla con tintes directos para celulosa, y tejidos mixtos fabricados a partir de fibras de poliamidas y de celulosa pueden tefirse mediante un baño único.

5 Los compuestos de esta invención se fabrican por diazotación de una amina aromática primaria tal como o, m, ó p-cloroanilina, o, m, ó p-toluidina; o, m o p-anisidina; o, m, ó p-fenetidina; o, m, ó p-etilani-  
lina; 2-cloro-4-aminotolueno; 4-cloro-2-aminotolueno, 6-cloro-2-aminotolueno; 2,5-dicloroanilina, 3,4-dicloro-  
10 roanilina, 2,3-dicloroanilina, 2,4-dicloroanilina; 2,6-dicloroanilina, 3,5-dicloroanilina, 2,4-xilidina, 3-cloro-2-metoxianilina, 2-cloro-5-metoxianilina, 2-clo-  
ro-5-etoxianilina; copulación de la sal de diazonio con ácido 1-aminonaftalen-6-sulfónico (1,6- de Cleve), áci-  
do 1-aminonaftalen-7-sulfónico (1,7- de Cleve) o una  
15 mezcla de los ácidos 1,6- y 1,7- de Cleve (en especial el ácido mixto fácilmente asequible que se compone de aproximadamente 54% del ácido 1,6- de Cleve y aproxima-  
damente 46% del ácido 1,7- de Cleve); nueva diazotación del producto de la reacción y copulación de la sal de  
20 diazonio resultante con N-fenil-peri ácido ó con un N-tolil-peri ácido--usualmente p-N-tolil-peri ácido--; recuperación del tinte a partir de la mezcla de reacción y conversión opcional del mismo en otra forma de sal de-  
seada por acidificación y/o neutralización apropiadas.  
25

Los compuestos de esta invención se forman usualmente como sales de sodio de los ácidos sulfónicos y pueden utilizarse como tales o bien se pueden convertir en los ácidos libres por tratamiento con un ácido inorgánico; los ácidos libres se pueden convertir luego en cualquiera de diversas sales tales como, -K, -Na, -Li, ó -NH<sub>4</sub> por neutralización con un hidróxido o carbonato adecuado, o con amoníaco.

Los compuestos de esta invención tienen como finalidad reemplazar tintes tales como el Azul Acido C.I. 113, Azul Acido C.I. 114, y Azul Acido C.I. 120, todos y cada uno de los cuales requieren el uso de 1-naftilamina como un compuesto intermedio o como precursor del compuesto intermedio. El reemplazamiento es importante debido a que se ha declarado por las autoridades Federales que la 1-naftilamina es una sustancia peligrosa con potencial carcinógeno. Los compuestos de esta invención se preparan a partir de los ácidos 1,6- de Cleve, 1,7- de Cleve, o a partir de los ácidos 1,6- y 1,7- de Cleve mezclados; esto es, de los compuestos de naftilo que se pueden preparar a partir del naptaleno sin utilización o producción de 1-naftilamina.

Tintes más o menos análogos (p.ej., Azul Acido 116 C.I., ó Azul Acido 118 C.I., preparados a partir de anilina en lugar de las anilinas sustituidas especi-

ficadas, son inferiores a los compuestos de esta invención desde el punto de vista de la susceptibilidad de tinción en medio neutro. Dichos tintes no se pueden utilizar eficientemente o económicamente para producir tonalidades azul oscuro a no ser que el pH del baño de tinción se encuentre en el lado ácido --esto es, por debajo de aproximadamente 6 durante una porción sustancial del ciclo de tinción. Además de ello, los derivados de cloro-, dicloro- y cloroalcoholo- de esta invención tienen una tonalidad más verde que los compuestos preparados a partir de anilina y, por consiguiente, dichos derivados proporcionan a los tintores otro tinte azul adicional de matiz propio con tonalidad diferente, lo que simplificará y facilitará la coincidencia de colores de un modo económico y sin afectar desfavorablemente a otras propiedades de la tinción. Así, dichos tintes permitirán la coincidencia de matices sin necesidad de encontrar un tinte de matiz amarillo compatible, que se fije y se agote a una velocidad prácticamente igual que el azul procedente de cualquier pH de baño dado y a cualquier temperatura dada. La compatibilidad exige también que el tinte de matizado no afecte desfavorablemente a las propiedades globales de la tinción --en particular la solidez a la luz y al lavado. Como la adición de un tinte de matizado en

5 cualquier cantidad (además de cambiar la tonalidad) ejercerá invariablemente alguna influencia sobre otras propiedades de la tinción, y dado que la influencia se acentuará a medida que sumente la cantidad de tinte de matizado, constituye una clara ventaja para el tintorero el disponer del mayor número posible de matices puros independientes y diferentes en su almacén; esto reducirá la cantidad de tinte de matizado que habrá de añadirse con objeto de igualar los matices especificados por sus clientes y, en algunos casos, eliminará por completo la necesidad de añadir cualquier tinte de matizado.

10 El ejemplo que sigue ilustra la preparación de tintes representativos de esta invención, la utilización de los tintes en la tinción de poliamidas y las nuevas tinturas así producidas. En este ejemplo, las partes y los porcentajes se expresan en peso y las temperaturas se expresan en grados centígrados, a no ser que se indique otra cosa.

20 EJEMPLO 1

25 Se disolvió orto-cloroanilina (12,8 partes) en 25 partes de agua y 28 partes de ácido clorhídrico al 32%, se añadió hielo a 0° y se llevó a cabo la diazotación por adición de 25 partes de solución de nitri-

to de sodio a 0°. Después de agitar durante 10 minutos, se eliminó un ligero exceso de ácido nitroso por adición de solución de ácido sulfámico.

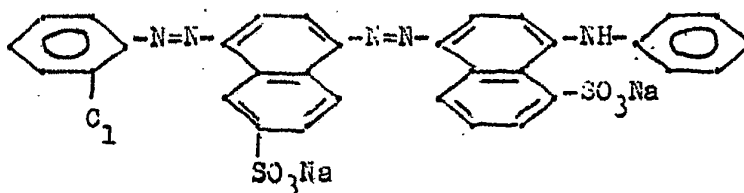
5 Se añadió gradualmente la solución de sal de diazonio en 15 minutos a 22,5 partes de ácido 1,6- de Cleve (la cual se había disuelto en 150 partes de agua a 50° y a un pH de 8,5 y se había enfriado a 5° con hielo). El pH de la mezcla se elevó luego a 4,0 por adición de 7 partes de bicarbonato de sodio durante 5 minutos. Después de agitar durante 18 horas, se elevó el pH a 12 y se aisló el compuesto monoazoico intermedio por adición de 5% (en volumen) de cloruro de sodio, y filtración.

15 La torta de filtración se empastó en 200 partes de agua a 20° y se trató con 7,5 partes de  $\text{NaNO}_2$  en solución acuosa. Se añadieron a la suspensión acuosa 30 partes de ácido clorhídrico al 32% y hielo hasta 10°. Se agitó la mezcla de diazotación durante cuatro horas a una temperatura comprendida entre 10 y 15°. Se eliminó luego el exceso de ácido nitroso por adición de ácido sulfámico.

20 Se añadió a la suspensión acuosa de sal de diazonio, durante 15 minutos, una mezcla de 30,3 partes de N-fenil peri ácido en 50 partes de agua, 4 partes de hidróxido de sodio, 10 partes de bicarbonato de sodio,

y hielo, a una temperatura de 10°. La mezcla de copulación se agitó a pH 4 durante una hora; después de ello se elevó el pH a 11,5 con solución de hidróxido de sodio. Se calentó la mezcla a 60°, se filtró, y el precipitado se secó a 90°.

El producto es un sólido de color oscuro que tiñe el nylon y otras fibras de poliamida en baños acuosos alcalinos, neutros o ácidos en tonalidades de azul oscuro que exhiben una solidez satisfactoria al lavado y a la luz, y que tiene la estructura:



En el ejemplo que antecede, la sustitución de la o-cloroanilina por m-cloroanilina, p-cloroanilina, o-anisidina, m-anisidina, p-anisidina, o-toluidina, m-toluidina, p-toluidina, o-fenetidina, m-fenetidina, p-fenetidina, ó 2-cloro-4-aminotolueno, 4-cloro-2-aminotolueno, 6-cloro-2-aminotolueno; 2,5-dicloroanilina, 3,4-dicloroanilina, 2,3-dicloroanilina, 2,4-dicloroanilina, 2,6-dicloroanilina, 3,5-dicloroanilina, 2,4-xilidina, 3-cloro-2-metoxianilina, 2-cloro-5-metoxianilina,

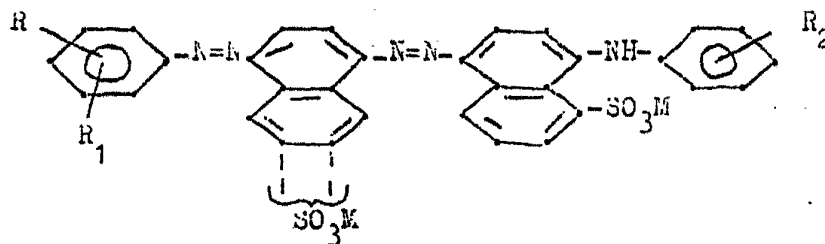
2-cloro-5-etoxianilina; o del ácido 1,6- de Cleve por el ácido 1,7- de Cleve, o una mezcla del ácido 1,6- de Cleve con el ácido 1,7- de Cleve, da tintes que tienen propiedades similares a las de los tintes del Ejemplo 1, pero que exhiben variaciones relativamente pequeñas en tonalidad, exhibiendo los compuestos clorados tonalidades azul marino-verdoso, en tanto que los compuestos sustituidos con alcohol y alcoxi exhiben tonalidades azul marino ligeramente más rojas sobre el nylon.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 10 de Julio de 1.974, con el número 486.816, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1º.- Un método de preparar nuevos compuestos disazo que tienen la estructura:



10 en la que R es  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OCH}_3$  ó  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_1$  es  
 15  $-\text{H}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OCH}_3$  ó  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_2$  es  $-\text{H}$  ó  $-\text{CH}_3$ ;  
 y M es  $-\text{H}$ ,  $-\text{Na}$ ,  $-\text{K}$ ,  $-\text{Li}$  ó  $-\text{NH}_4$ , que comprende: diazo-  
 20 tar una amina aromática primaria estructurada para pro-  
 porcionar las sustituciones R y  $\text{R}_1$  deseadas; copular la  
 sal de diazonio con ácido 1,6- de Cleve, ácido 1,7- de  
 Cleve ó una mezcla de ácidos 1,6- y 1,7- de Cleve; dia-  
 25 zotar de nuevo el producto de la reacción; copular la  
 sal de diazonio resultante con *N*-fenil-peri ácido ó  
 con un *N*-tolil-peri ácido; recuperar el compuesto a par-  
 tir de la masa de reacción en forma de un sulfonato de  
 sodio, litio o potasio dependiendo de que se utilicen  
 bases de sodio, litio o potasio para controlar el pH  
 de la masa de reacción en las reacciones que anteceden,  
 y convertir opcionalmente el sulfonato recuperado en el  
 ácido libre por acidificación con un ácido mineral, y

además recuperar opcionalmente el ácido libre o convertirlo en la sal de amonio por neutralización con amoníaco o con una base de amonio adecuada.

5           2ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la amina aromática primaria contiene al menos un grupo cloro como sustituyente.

          3ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que la segunda sal de diazonio se copula con N-fenil-peri ácido.

10           4ª.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la amina aromática primaria es o, m, ó p-cloroanilina.

          5ª.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la amina primaria es un cloroaminotolueno.

          6ª.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la amina primaria es una dicloroanilina.

20           7ª.- El método de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que la primera sal de diazonio formada se copula con ácido 1,6- de Cleve.

          8ª.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que la primera sal de diazonio formada se copula con ácido 1,7- de Cleve.

25           9ª.- El método de acuerdo con cualquiera de

las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que la primera sal de diazonio formada se copula con los ácidos 1,6- y 1,7- de Cleve mezclados.

5 10ª.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que se emplean bases de sodio para controlar el pH de las reacciones, y el compuesto se recupera en forma de la sal de sodio.

11ª.- Un método de preparar nuevos compuestos disazo.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

19 JUN 1975

P.A.

Fernando de Castro  
Por P.A.

22.7.75  
MTR.