

441.771 3. COPIA

2 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dd. 27377-ESPAÑA

CONCEDIDA

*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES DISAZOICOS SOLUBLES EN AGUA.

--- Int. Cl. --- C09B

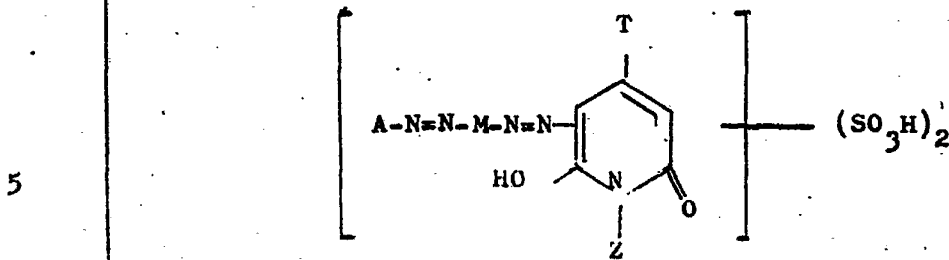
*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar colorantes disazoicos.

Según 1ª invención, se proporcionan colorantes disazoicos solubles en agua

POOR QUALITY

que, en forma de los ácidos libres, tienen la fórmula general:



en la que A representa el residuo de un componente diazoico de la serie bencénica o naftalénica, M representa un radical 1,4-arileno opcionalmente sustituido y cada uno de los radicales T y Z, independientemente, representan un grupo alquilo o aralquilo opcionalmente sustituido, a condición de que por lo menos uno de los radicales T y Z contenga mas de 4 átomos de carbono.

15 El núcleo benceno o naftaleno del radical representado por A, puede llevar los sustituyentes usuales adecuados para los componentes diazoicos. El radical representado por M es preferiblemente un radical 1,4-fenileno o 1,4-naftileno que puede estar sustituido opcionalmente. Ejemplos de sustituyentes que pueden estar presentes en A y M

20 incluyen grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, cloro, bromo, ciano, alquilo inferior, alcoxi inferior, trifluor metilo y grupos de fórmulas  $-NHCOR^1$ ,  $-SO_2NR^2R^3$  y  $-SO_2R^2$  en donde  $R^1$  es alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, amino, alquil-amino o arilamino,  $R^2$  es alquilo o arilo y  $R^3$  es hidrógeno o alquilo.

25

Los términos "alquilo inferior" y "alcoxi inferior", empleados en esta Memoria, se refieren a radicales que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

30 Ejemplos de radicales alquilo que pueden estar representados por T y Z, incluyen metilo, etilo, n-propilo,

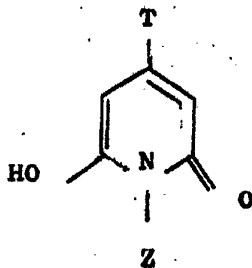
n-butilo, n-hexilo, 2-etilhexilo y n-dodecilo, pero al menos uno de los radicales T y Z debe ser un grupo alquilo que tiene al menos 5 átomos de carbono o un radical aralquilo opcionalmente sustituido.

5 Ejemplos de radicales aralquilo que pueden estar representados por T y Z incluyen bencilo y  $\beta$ -feniletilo, cuyos anillos aromáticos pueden estar sustituidos por grupos alquilo inferior, alcoxi inferior, cloro, bromo o grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico.

10 Los dos grupos ácido sulfónico de los colorantes de la invención, pueden estar distribuidos de cualquier forma posible entre A, M, T y Z.

Preferiblemente, T es metilo.

15 El procedimiento de la invención para preparar los citados colorantes, comprende diazotar una amina aromática  $\text{ANH}_2$ , copular un compuesto diazoico así obtenido con una amina aromática  $\text{MNH}_2$  y diazotar entonces el compuesto amino monoazoico resultante y copular el compuesto diazoico con un componente de copulación de fórmula:



25 en la que A, M, T y Z se definen como anteriormente, conteniendo las dos aminas y los componentes de copulación, conjuntamente, un total de 2 grupos ácido sulfónico.

30 Las condiciones para la diazotación y copulación pueden ser las condiciones normales que ya han sido descritas totalmente en la técnica anterior.

Como ejemplos de aminas aromáticas de fórmula  $\text{ANH}_2$ , que pueden emplearse en la preparación de los colorantes de la invención, pueden mencionarse: analina, o, m, ó p-toluidina, o-, m- ó p-anisidina, o-, m ó p-cloroanilina, o, m- ó p-bromoanilina, 2,5-dicloroanilina, 4- ó 5-cloro-2-anisidina, 4- ó 5-cloro-2-toluidina, 4- ó 5-bromo-2-anisidina, ácido anilina-2-, 3-, ó 4-sulfónico, ácido anilina-2,5-, 2,4- ó 3,5-disulfónico ácido 5-acetilaminoanilina-2-sulfónico, ácido 4-acetilaminoanilina-2-sulfónico, ácido 5-benzoilaminoanilina-2-sulfónico, ácido 4-benzoilaminoanilina-2-sulfónico, ácido 2,5-dicloroanilina-4-sulfónico, ácido 2-anisidina-4-sulfónico, ácido 4-anisidina-2-sulfónico, ácido anilina-5-sulfonamida-2-sulfónico, ácido anilina-5-sulfónico-N-etilamida-2-sulfónico, ácido 1-naftilamina, 1-naftilamina-3-, 4-, 5-, 7- ó 8-sulfónico, ácido 2-naftalamina-1-, 5-, 6-, 7- ó 8-sulfónico, ácido 1-naftilamina-2,7-, 3,6-, 3,8-, 4,6- y 2-naftilamina-1,5-, 3,7-, 4,8-, 5,7- y 6,8-disulfónico y ácido antranílico.

Como ejemplos de aminas aromáticas de fórmula  $\text{MNH}_2$  que pueden emplearse en la preparación de los colorantes de la invención, se pueden mencionar: anilina, o- ó m-toluidina, o ó m-anisidina, 2,5-dimetilanilina, 2-metoxi-5-metil-anilina, o ó m-cloroanilina, o- ó m-bromoanilina, 2,5-dicloroanilina, 5-cloro-2-toluidina, 5-cloro-2-anisidina, ácido anilina-2- ó 3-sulfónico, ácido anilina-2,5- ó 3,5-disulfónico, ácido 5-acetilaminoanilina-2-sulfónico, ácido 5-benzoilaminoanilina-2-sulfónico, ácido anilina-5-sulfonamida-2-sulfónico, ácido anilina-5-sulfo-N-etilamida-2-sulfónico, ácido antranílico, ácido 1-naftilamina, 1-naftilamina-5-, 6-, 7- o 8-sulfónico y ácido n-naftilamina-2,7-, 3,6- o 3,8-

disulfónico.

Como ejemplos de componentes de copulación de hidroxipiridonas, útiles en la preparación de los colorantes de la invención, se pueden mencionar: 1-n-hexil-4-metil-6-hidroxipirid -2-ona, 1-(2'-etilhexil)-4-metil-6-hidroxipirid -2-ona, 1-n-dodecil-4-metil-6-hidroxipirid -2-ona, 1-bencil-4-metil-6-hidroxipirid -2-ona, 1-(4'-sulfo- $\beta$ -fenilet-1)-4-metil-6-hidroxipirid -2-ona, 1-etil-4-(2'-etilhexil)-6-hidroxipirid -2-ona y 1,4-di(n-hexil)-6-hidroxipirid -2-ona.

Los componentes de copulación de hidroxipiridina se pueden obtener por métodos que ya han sido descritos totalmente en la técnica anterior.

Los colorantes se pueden aislar por métodos conocidos y, como en el caso de otros colorantes que contienen grupos ácido sulfónico, es conveniente frecuentemente aislar y utilizar los colorantes en forma de sus sales solubles en agua, particularmente sus sales de metales alcalinos o de amonio y en especial las sales sódicas. Debe entenderse que la invención se relaciona tanto con los ácidos libres como con sus sales.

Los colorantes de la invención son particularmente adecuados para su aplicación a materiales textiles de poliamida sintética, por ejemplo lana, seda y nylon utilizando las técnicas convencionales de teñido, impregnación o estampado.

Las poliamidas pueden tener cualquier forma textil, por ejemplo filamentos, fibras cortas, hilos o géneros tejidos o de tinte. Los colorantes proporcionan teñidos que oscilan desde amarillos a rojo-azulados que poseen

un elevado grado de solidez a los tratamientos en húmedo y a la luz.

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

EJEMPLO 1

Se disuelven 2,53 partes de ácido anilina-2,5-disulfónico en una solución de 0,67 partes de hidróxido sódico en 150 partes de agua. La solución se enfría a 0-5°C y se añaden 7,5 partes de ácido clorhídrico al 36%. Se añade entonces, gota a gota, una solución de 0,70 partes de nitrito sódico en 5 partes de agua y la mezcla se agita a 0-5°C durante 1 hora. El exceso de ácido nitroso se destruye entonces por adición de una solución al 10% de ácido sulfámico. A la suspensión diazoica, se añade entonces una solución de 0,21 partes de 2,5-dimetil anilina, 10 partes de ácido clorhídrico al 36% y 30 partes de agua y el pH de la mezcla se eleva a 4 por adición de acetato sódico. Una vez completa la copulación, el producto se precipita por adición de cloruro potásico a una concentración del 25% y se filtra. La torta del filtro se redisuelve en 100 partes de agua a 0-5°C. Se añaden luego 3 partes de ácido clorhídrico al 36% y una solución de 0,70 partes de nitrito sódico en 5 partes de agua y la mezcla se agita a 0-5°C durante 1 hora. El exceso de ácido nitroso se destruye por adición de una solución al 10% de ácido sulfámico. Se añade a continuación una solución de 2,37 partes de 1-(2'-etilhexil)-4-metil-6-hidroxipirid -2-ona en 100 partes de agua y 2 partes de una solución de hidróxido sódico al 33% y el pH se eleva a 4,5-5 con acetato sódico. Una vez terminada la copulación, el producto se precipita por



y se seca. El producto tiñe las fibras de poliamida en tonalidades escarlatas sólidas a la luz y a la humedad.

EJEMPLO 3

Se disuelven 2,23 partes de ácidos 1-naftilamina-6- y 7-sulfónico mezclados en una solución de 0,67 partes de hidróxido sódico en 150 partes de agua. La solución se enfria a 0-5°C y se añaden 15 partes de ácido clorhídrico al 36%. Se añade entonces, gota a gota, una solución de 1,38 partes de nitrito sódico en 10 partes de agua y la mezcla se agita a 0-5°C durante 1 hora. El exceso de ácido nitroso se destruye entonces por adición de una solución al 10% de ácido sulfámico. A la suspensión diazoica, se añade entonces una solución de 2,23 partes de ácidos 1-naftilamina-6- y 7-sulfónico mezclados y 0,67 partes de hidróxido sódico en 150 partes de agua y el pH de la mezcla se eleva a 4 por adición de acetato sódico. Una vez terminada la copulación, el producto se precipita por adición de cloruro potásico a una concentración del 25% y se filtra. La torta del filtro se redissuelve en 100 partes de agua a 0-5°C. Se añaden luego 6 partes de ácido clorhídrico al 36% y una solución de 1,38 partes de nitrito sódico en 10 partes de agua y la mezcla se agita a 0-5°C durante 1 hora. El exceso de ácido nitroso se destruye por adición de una solución al 10% de ácido sulfámico. Se añade entonces una suspensión de 2,37 partes de 1-(2'-etilhexil)-4-metil-6-hidroxipirid -2-ona en 100 partes de agua y el pH se eleva a 4,5-5 con acetato sódico. Una vez terminada la copulación, el producto se precipita por adición de cloruro sódico a una concentración de 25%, se filtra y se seca.

El producto tiñe las fibras de poliamida

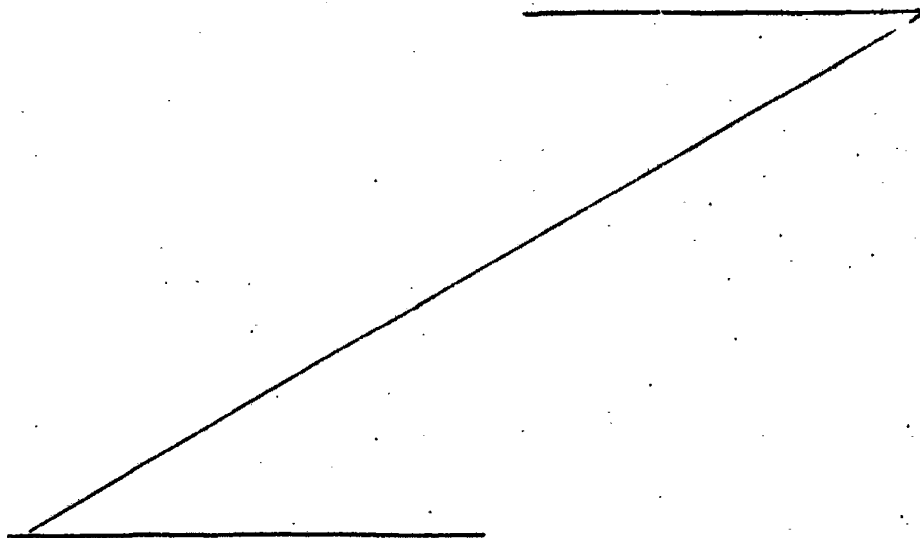
en tonalidades rojo azuladas.

EJEMPLO 4

5 Si en lugar de las 2,23 partes de ácidos n-naftilamina-6- y 7-sulfónico mezclados, usados en la primera diazotación del ejemplo 3, se emplean 1,73 partes de ácido metanílico se obtiene un producto que tiñe las fibras de poliamina en tonalidades rojo brillantes.

10 La siguiente tabla proporciona otros ejemplos de los colorantes de la invención que se preparan diazotando la amina indicada en la columna 1 y copulando con el componente de copulación indicado en la columna 2, rediazotando el colorante amino monoazoico resultante y copulando con la hidroxipiridona indicada en la columna 3. La cuarta columna proporciona las tonalidades obtenidas cuando los colorantes se aplican a fibras de poliamida.

15



Ejemplo	I	II	III	TONALIDAD
5	ácido anilina-2,5-disulfónico	m-toluidina	1-(2'-etilhexil)-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Amarillo rojizo
6	"	2-metoxi-5-metil anilina	1-(2'-etilhexil)-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	escarlata
7	ácido anilina-2-sulfónico	m-toluidina	1-(4'-sulfo- $\beta$ -fenilettil)-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Amarillo rojizo
8	ácido 4-cloroanilina-2-sulfónico	"	1-(4'-sulfo- $\beta$ -fenilettil)-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Naranja
9	ácido anilina-2-sulfónico	2,5-dimetilanilina	1-(4'-sulfo- $\beta$ -fenilettil)-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Naranja
10	ácido 4-cloroanilina-2-sulfónico	"	1-(4'-sulfo- $\beta$ -fenilettil)-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Naranja rojiza
11	"	2-metoxi-5-metil anilina	1-(4'-sulfo- $\beta$ -fenilettil)-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Escharlata
12	ácido anilina-2,5-disulfónico	m-toluidina	1-n-dodecil-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Naranja
13	"	2,5-dimetilanilina	1-n-dodecil-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Naranja rojizo
14	ácido anilina-4-sulfónico	ácido anilina-2-sulfónico	1-n-hexil-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Amarillo
15	"	ácido 5-metil-anilina-2-sulfónico	1-n-hexil-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	"

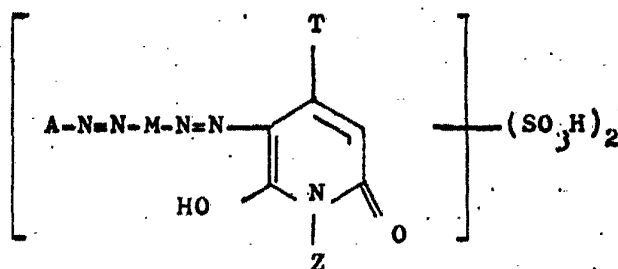
Jem 19	I	II	III	TONALIDAD
16	o-cloroanilina	ácido 1-naftilamina-2,7-disulfónico	1-n-hexil-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Rojo
17	o-avisidina	ácido 1-naftilamina-3,6-disulfónico	1-n-hexil-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Rojo
18	o-toluidina	ácido j-naftilamina-3,8-disulfónico	1-( $\beta$ -feniletíl)-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Rojo
19	ácido anilina-2-sulfónico	ácido n-naftilamina-6-sulfónico	1-n-hexil-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Rojo
20	ácido anilina-3-sulfónico	ácido 1-naftilamina-7-sulfónico	1-( $\beta$ -feniletíl)-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Rojo
21	ácido anilina-4-sulfónico	ácido 5-acetilaminoanilina-2-sulfónico	1-n-hexil-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Naranja
22	ácido anilina-2-sulfónico	2,5-dimetilanilina	1-(4°-sulfo- $\beta$ -fenil)-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Naranja
23	ácido 5-acetilaminoanilina-2-sulfónico	m-toluidina	1-(4°-sulfo- $\beta$ -fenil)-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Naranja
24	ácido 4-benzilaminoanilina-2-sulfónico	2,5-dimetilanilina	1-(4°-sulfo- $\beta$ -fenil)-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Naranja Rojizo
25	ácido 4-acetilaminoanilina-2-sulfónico	ácido 1-naftilamina-6-sulfónico	1-n-hexil-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona	Rojo
26	ácido 2,5-dicloroanilina-4-sulfónico	ácido anilina-5-sulfon-N-etilanilina-2-sulfónico	1-n-hexil-4-metil-6-hidroxipirido-2-ona.	Naranja rojizo

Ejem plo	I	II	III	TONALIDAD
27	ácido anilina-5-sulfon- N-etilanilida-2-sulfónico	m-toluidina	1-n-hexil-4-metil- 6-hidroxipirido-2- ona	Naranja
28	ácido 4-anisidina-2-sulfó nico	m-cloroanilina	1-(4'-sulfo-β-fenil etil)-4-metil-6-hi droxipirido-2-ona	Naranja
29	ácido 5-benzolaminoanili na-2-sulfónico	m-cloroanilina	1-(4'-sulfo-β-fe niletal)-4-metil- 6-hidroxipirido- 2-ona.	Naranja
30	o-anisidina	ácido 2-naftil- amina-1,5-disul- fónico	1-n-hexil-4-metil- 6-hidroxipirido-2- ona	Rojo
31	o-toluidina	ácido 2-naftila- mina-3,7-disul- fónico	1-n-hexil-4-metil- 6-hidroxipirido,2- ona.	Rojo
32	o-cloroanilina	ácido 2-naftila- mina-4,8-disul- fónico	1-n-hexil-4-metil- 6-hidroxipirido-2- ona	Rojo
33	o-bromoanilina	ácido 2-naftila- mina-5,7-disul- fónico	1-n-hexil-4-metil- 6-hidroxipirido-2- ona	Rojo
34	2,5-dicloroanilina	ácido 2-naftila- mina-6,8-disul- fónico	1-n-hexil-4-metil- 6-hidroxipirido-2- ona	Rojo

N O T A .-

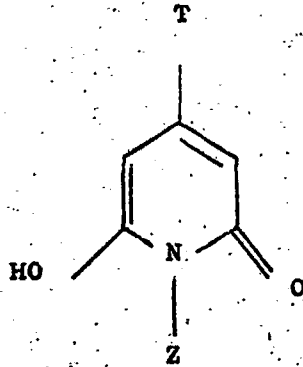
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en -  
5 cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente, presentada en Inglaterra, bajo el número 44406/74, de fecha de 14 de octubre de 1.974, acogiéndose por lo tanto a  
10 los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES DISAZOICOS SOLUBLES EN AGUA; caracterizándose por lo siguiente:

15 1º.- Procedimiento para preparar colorantes disazoicos solubles en agua que, en forma del ácido libre, tienen la fórmula general:



25 en la que A representa el residuo de un componente diazoico de la serie bencénica o naftalénica, N representa un radical 1,4-arileno opcionalmente sustituido y cada radical T y Z, independientemente, representa un radical alquilo o aralquilo opcionalmente sustituido, a condición de que por lo menos uno de los radicales T y Z contenga mas de 4 átomos de carbono;  
30 caracterizado porque comprende diazotar una amina aromática

5 ANH<sub>2</sub>, copular el compuesto diazoico así obtenido con una amina aromática MNH<sub>2</sub> y diazotar entonces el compuesto amipo mono-  
10 azoico resultante y copular el compuesto diazoico con un componente de copulación de fórmula:



15 en la que A, M, T y Z se definen como anteriormente, conteniendo conjuntamente las dos aminas y los componentes de copulación un total de dos grupos ácido sulfónico.

2.- Procedimiento para preparar colorantes disazoicos solubles en agua; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 OCT. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GÓMEZ ACEBO Y ROUET

Firmado L. García Fernández