

PATENTE DE INVENCION

=====
ICI CASE Dñ.27335-SPAIN.

Int.

C09B

2 DIC. 1976

CONCEDIDA

441 773

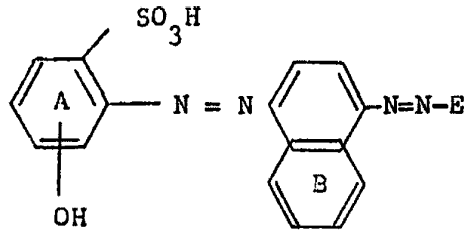
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES DISAZOICOS SOLUBLES
EN AGUA.

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

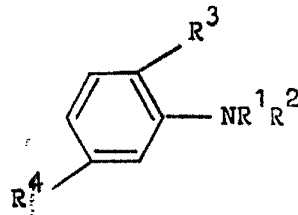
=====
Esta invención se relaciona con un procedi-
miento para preparar colorantes disazóicos solubles
en agua que, en forma de los ácidos libres, tienen
la fórmula general:



en la que el anillo B puede estar opcionalmente sustituido por grupos ácido sulfónico y/o hidroxilo y E representa un residuo de fórmula:

5

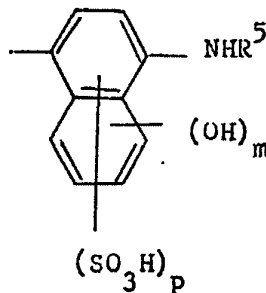
(i)



en la que R¹ representa hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido, R² representa hidrógeno o alquilo opcionalmente sustituido y R³ y R⁴ representan, independientemente, hidrógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior, halógeno o acilamino; ó

10

(ii)



en la que R⁵ representa hidrógeno, alquilo, acilo o arilo opcionalmente sustituido por alquilo, alcoxi, halógeno, hidroxilo o acilamino, p tiene un valor de 0, 1 ó 2, a condición de que el número total de grupos ácido sulfónico en el colorante no exceda de 3, y m tiene un valor de 0 ó 1.

15

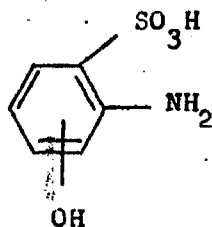
Los términos "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" usados en esta memoria, significan grupos alquilo o alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

5 El grupo hidroxilo del anillo A puede estar en cualquier posición con respecto a los grupos ácido sulfónico y azo.

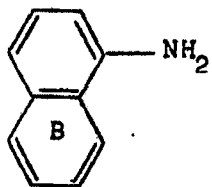
10 Sustituyentes que pueden estar presentes en los grupos alquilo que pueden estar representados por R^1 y R^2 , incluyen halógeno, ciano, carboxi, hidroxilo, aciloxi y alcoxi-carbonilo. Sustituyentes que pueden estar presentes en los grupos arilo, que pueden estar representados por R^1 , incluyen alquilo, alcoxi, halógeno, hidroxilo y acilamino.

Los colorantes preferidos contienen dos grupos ácido sulfónico.

15 El procedimiento de la invención para preparar los citados colorantes, comprende diazotar una amina primaria de fórmula:



copular con un aminonaftaleno de fórmula:

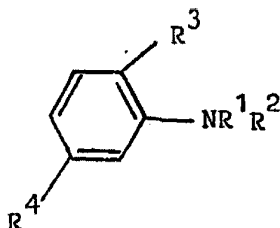


20

en donde el anillo B puede estar opcionalmente sustituido por grupos ácido sulfónico y/o hidroxilo y diazotar entonces

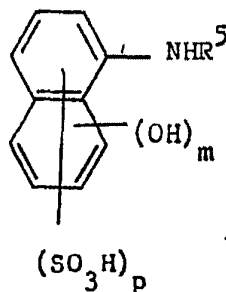
el compuesto aminoazoico y copular con un componente de copulación que contiene grupos amino de fórmula:

(i)



5 en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se define como anteriormente, o

(ii)



en donde R^5 , m y p se definen como anteriormente.

10

Acidos aminofenolsulfónicos adecuados para usarse en la preparación de los colorantes de la invención, incluyen ácido 3-aminofenol-4-sulfónico y ácido 4-aminofenol-3-sulfónico.

15

Aminonaftalenos adecuados para usarse en la preparación de los colorantes de la invención, incluyen alfa-naftilamina, ácido 1-aminonaftaleno-5-, 6- ó 7-sulfónico y ácido 1-amino-5-hidroxinaftaleno-7-sulfónico.

20

Componentes de copulación adecuados de fórmula (i), incluyen:

anilina, N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N-etil-N- β -hidroxietilanilina, N,N-bis- β -hidroxietilanilina, N-etil-N-bencilanilina, o-toluidina, o-anisidina, cresidina, 2,5-dimetoxianilina, N-etil-N-bencil-m-toluidina, N-etil-N- β -cloro-

etil-m-toluidina, N-etil-N- β -cianoetil-anilina, N,N-dietil-3-metoxianilina, N,N-dietil-3-cloroanilina, N-etil-N- β -acetoxietilanilina, N,N-bis- β -acetoxietil-m-toluidina, N,N-bis- β -etoxicarboniletilanilina y N,N-bis- β -metoxicarboniletilanilina, 3-acetilamino-N,N-dietilanilina, 3-acetilamino-N-etilanilina, 3-acetilamino-N- β -cianoetil-anilina, 3-acetilamino-N,N-bis- β -hidroxietilanilina, 3-benzoilamino-N,N-dietilanilina, 3-benzoilamino-N,N-bis- β -cianoetil-anilina, 3-benzoilamino-N- β -hidroxietilanilina, 3-benzoilamino-N-bencil-N-etilanilina, 5-acetilamino-2-metoxi-N-etilanilina, 5-acetilamino-2-metil-N,N-bis- β -cianoetil-anilina, 5-acetilamino-2-metil-N- β -hidroxietil-N-etilanilina, 5-acetilamino-2-metil-N- β -cianoetil-N-etilanilina, 5-acetilamino-2-metil-N-bencil-N-bencil-N-etilanilina, 5-acetilamino-2-metoxi-N- β -hidroxietil-N-etilanilina, 5-acetilamino-2-metoxi-N- β -cianoetil-anilina, 5-acetilamino-2-metoxi-N,N-dietilanilina, 5-acetilamino-2-metoxi-N,N-bis- β -hidroxietilanilina, 5-benzoilamino-2-metil-N-etilanilina, 5-benzoilamino-2-metil-N- β -cianoetil-anilina, 5-benzoilamino-2-metil-N,N-dietilanilina, 5-benzoilamino-2-metoxi-N,N-bis- β -cianoetil-anilina, 5-benzoilamino-2-metoxi-N- β -hidroxietil-N-etilanilina, 5-benzoilamino-2-metoxi-N- β -cianoetil-N-etilanilina, 5-benzoilamino-2-metoxi-N-bencil-N-etilanilina, 3-acetilamino-N-etil-N- β -acetoxietilanilina, 3-acetilamino-N,N-bis- β -acetoxietilanilina, 5-acetilamino-2-metil-N,N-bis- β -acetoxietilanilina, 5-benzoilamino-2-metoxi-N,N-bis- β -acetoxietilanilina, 3-acetilamino-N,N-bis- β -etoxicarboniletilanilina, 3-acetilamino-N-etil-N- β -etoxicarboniletilanilina, 3-acetilamino-N-etil-N- β -carboxietilanilina, 5-acetilamino-2-metoxi-N,N-bis- β -etoxicarboniletilanilina, 5-acetilamino-2-metoxi-N- β -carboxietilanilina, 5-acetilamino-2-metoxi-N- β -metoxietoxicarboniletilanilina, 5-benzoil-

amino-2-metoxi-N- β -carboxietilanilina, 3-acetilamino-N,N-bis- β -cloroetil-anilina, 5-acetilamino-2-cloro-N-etilanilina, 5-acetilamino-2-cloro-N-etil-N- β -hidroxietilanilina.

5 Componentes de copulación adecuados de fórmula (ii), incluyen N-etil-alfa-naftilamina, N-fenil-alfa-naftilamina, N-(4-metilfenil)-alfa-naftilamina, N-(4-metoxifenil)-alfa-naftilamina y ácido N-fenil-1-naftilamina-8-sulfónico.

10 Las reacciones que conducen a la formación de los colorantes de la invención, pueden efectuarse usando condiciones que ya han sido descritas en la técnica anterior. Similarmente, los colorantes pueden aislarse por métodos conocidos y, como en el caso de otros colorantes que contienen grupos ácido sulfónico, con frecuencia es conveniente aislar y usar los colorantes en forma de sus sales de metal alcalino o de amonio, especialmente sus sales sódicas. Debe entenderse que la invención se relaciona tanto con los ácidos libres como con sus sales.

15 Los colorantes de la invención son particularmente adecuados para su aplicación a materiales textiles de poliamidas, por ejemplo nylon 66, nylon 6 y nylon 11, usando cualquiera de los métodos generales conocidos para la aplicación de colorantes ácidos a tales materiales. Los colorantes proporcionan teñidos rojos, azul marino y otras tonalidades, que tienen un alto grado de solidez a los tratamientos en húmedo y a la luz.

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

EJEMPLO 1

5 A una solución de 18 partes de ácido 3-aminofenol-4-sulfónico en 250 partes de agua, se añaden a 0-5°C, con agitación, 15 partes de ácido clorhídrico al 36 % y 26 partes de una solución de nitrito sódico al 13,8 %. Después de agitar a 0-5°C, durante 15 minutos, la solución diazoica se añade, a 0-5°C, a una solución de 12 partes de ácidos 1-naftilamina-6- y 7-sulfónicos mezclados en 500 partes de agua y 5 partes de solución de hidróxido sódico al 33 %. La 10 solución de copulación se agita durante 1 hora a 0-5°C y se eleva luego el pH a 4,5 por adición de solución de hidróxido sódico. Se añade cloruro potásico a una concentración de 15 % y el producto precipitado se filtra y se seca.

15 Cuando se aplica a nylon, a partir de un baño de teñido debilmente ácido, se obtiene un teñido castaño con una solidez muy buena a los tratamientos en húmedo y a la luz.

20 Se preparan otros ejemplos de colorantes de la invención diazotando los ácidos aminofenilsulfónicos indicados en la segunda columna de la siguiente tabla y copulando+ con los aminonaftalenos indicados en la tercera columna, rediazotando los compuestos aminomonoazóicos resultantes y copulando con los componentes de copulación indicados en la cuarta columna. Cuando se aplican a nylon, bajo condiciones 25 neutras o ligeramente ácidas, se obtienen las tonalidades indicadas en la quinta columna, que tienen buena solidez al lavado y a la luz.

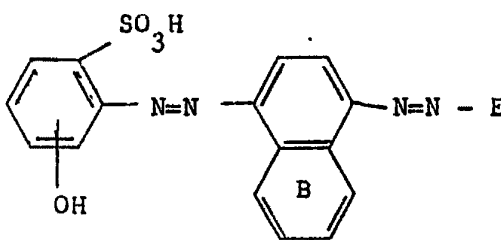
Ejemplo	Acido amino- fenol-sulfóni- co	Aminonaftaleno	Componente de copulación	Tonalidad
2	ácido 3-amino- fenol-4-sul- fónico	Mezcla de ácidos 1-aminonaftaleno- 6- y 7-sulfónico	N-etil-N-bencil-m- toluidina	Castaño
3	"	"	N,N-bis- β -hidroxi- etil-anilina	"
4	"	"	N,N-dietil-3-metoxi- anilina	Azul marino rojizo
5	"	"	N,N-dietil-3-cloro- anilina	Castaño
6	ácido 4-amino- fenol-3-sul- fónico	"	N-etil-N- β -acetoxi- etil-anilina	"
7	"	"	3-acetil-amino-N,N-di- etil-anilina	Azul marino rojizo
8	ácido 3-amino- fenol-4-sul- fónico	ácido 1-aminonaf- taleno-6-sulfóni- co	3-acetil-amino-N- β - cianoetil-anilina	"
9	"	"	3-benzoil-amino-N,N- dietil-anilina	"
10	"	ácido 1-aminonaf- taleno-7-sulfóni- co	5-acetil-amino-2-metil- N- β -hidroxietil-N- etil-anilina	Azul marino
11	"	"	5-acetil-amino-2-me- toxi-N-etil-anilina	Azul marino verdoso
12	"	1-aminonaftaleno	N-(3-sulfobencil)-N- etil-anilina	Castaño
13	"	Mezcla de ácidos 1-aminonaftaleno- 6- y 7-sulfónico	5-benzoil-amino-2- metoxi-N-bencil-N- etil-anilina	Azul marino verdoso
14	ácido 4-ami- nofenol-3- sulfónico	"	5-benzoil-amino-2- metil-N,N-bis- β - hidroxietil-anilina	Azul marino
15	"	"	3-acetil-amino-N- etil-N- β -acetoxi- etil-anilina	Azul marino rojizo

Ejemplo	Acido amino-fenol sulfónico	Aminonaftaleno	Componente de copulación	Tonalidad
16	ácido 4-amino-fenol-3-sulfónico	Mezcla de ácidos 1-aminonaftaleno-6- y 7-sulfónico	3-acetilamino-N,N-bis-β-etoxicarboniletilanilina	Azul marino rojizo
17	"	"	3-acetilamino-N-etil-N-β-carboxietilanilina	"
18	ácido 3-amino-fenol-4-sulfónico	1-aminonaftaleno-6-	5-benzoilamino-2-metoxi-N-etilanilina	Azul marino
19	"	"	5-acetilamino-2-metoxi-N,N-bis-β-etoxicarboniletilanilina	Azul marino verdoso
20	"	ácido 1-aminonaftaleno-5-sulfónico	5-acetilamino-2-metoxi-N-β-carboxietilanilina	Azul marino
21	"	ácido 1-aminonaftaleno-7-sulfónico	5-acetilamino-2-metoxi-N-β-metoxietoxicarboniletilanilina	Azul marino
22	"	"	5-acetilamino-2-cloro-N-etilanilina	Azul marino rojizo
23	ácido 4-amino-fenol-3-sulfónico	Mezcla de ácidos 1-aminonaftaleno-6- y 7-sulfónico	N-etil-α-naftilamina	Azul marino
24	"	"	N-fenil-α-naftilamina	Azul marino rojizo
25	"	"	N-(4-metilfenil)-α-naftilamina	Azul marino
26	ácido 3-amino-fenol-4-sulfónico	ácido 1-amino-5-hidroxinaftaleno-7-sulfónico	"	Azul marino verdoso
27	"	-naftilamina	ácido N-fenil-α-naftilamina-8-sulfónico	Azul marino
28	"	Mezcla de ácidos 1-aminonaftaleno-6- y 7-sulfónico	N-(4-metoxifenil)-α-naftilamina	"
29	"	"	N-etil-α-naftilamina	"
30	"	"	N-fenil-α-naftilamina	Azul marino rojizo

NOTA

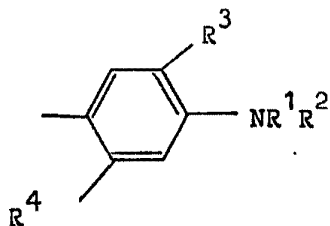
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el No. 44.404/74 de 14 de octubre de 1.974; acogiéndose 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 PREPARAR COLORANTES DISAZOICOS SOLUBLES EN AGUA; caracterizándose por lo siguiente:

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



en la que el anillo B puede estar opcionalmente sustituido por grupos ácido sulfónico y/o hidroxilo y E representa un residuo de fórmula:

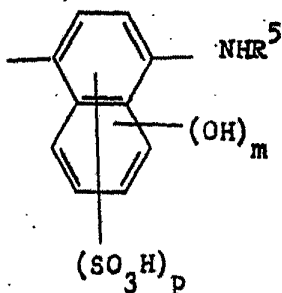
(i)



en la que R^1 representa hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido, R^2 representa hidrógeno o alquilo opcionalmente sustituido y R^3 y R^4 representan, independientemente, hidrógeno, alquilo inferior,

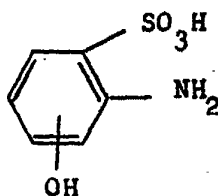
5

(ii)



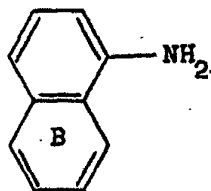
en la que R^5 representa hidrógeno, alquilo, acilo o arilo opcionalmente sustituido por alquilo, alcoxi, halógeno, hidroxilo o acilamino, p tiene un valor de 0, 1 ó 2, a condición de que el número total de grupos ácido sulfónico en el colorante no exceda de 3, y m tiene un valor de 0 ó 1; caracterizado porque comprende diazotar una amina primaria de fórmula:

10



15

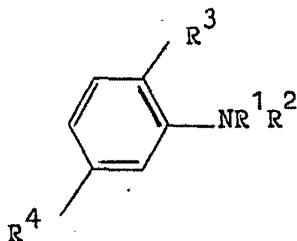
copular con un aminonaftaleno de fórmula:



en donde el anillo B puede estar opcionalmente sustituido por grupos ácido sulfónico y/o hidroxilo y diazotar entonces el compuesto aminomonoazóico y copular con un componente de copulación que contiene grupos amino de fórmula:

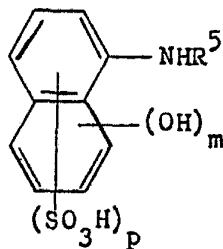
20

(i)



en donde R¹, R², R³ y R⁴ se definen como anteriormente, o

(ii)



en donde R⁵, m y p se definen como anteriormente.

5

2.- Procedimiento para preparar colorantes dis-
azóicos solubles en agua, tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

10

Madrid,

29 DIC. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GONZÁLEZ AGUIRRE Y MODEI
D. P. FERNÁNDEZ L. GONZÁLEZ FERNÁNDEZ