



10	ES	11	NUMERO	1446398	10	A2
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

3º CERTIFICADO DE ADICION

20 PRIORIDADES		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
1.2678/75	26 de marzo de 1.975	INGLATERRA

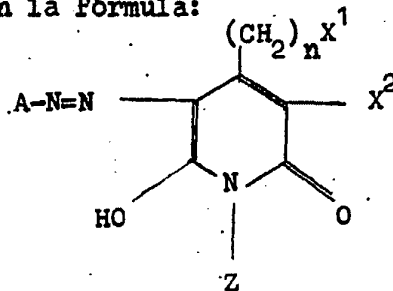
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C09B	368.836.

64 TITULO DE LA INVENCION
Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal 368.836 concedida el 7 de septiembre de 1.970, por: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES MONOAZOICOS INSOLUBLES EN AGUA.

71 SOLICITANTE (S)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.
72 INVENTOR (ES)
BRIAN RIBBONS FISHWICK; NIGEL HUGHES; RONALD FRANK HYDE
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

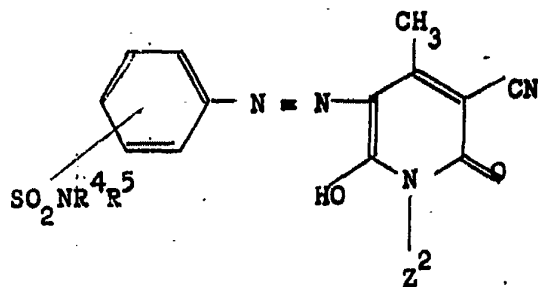
Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar colorantes monoazóicos insolubles en agua que son valiosos para teñir materiales textiles sintéticos, en particular materiales textiles de poliésteres aromáticos.

En la Patente española No. 368.836, se describe un procedimiento para la obtención de colorantes monoazóicos insolubles en agua libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, que en una de las posibles formas tautoméricas tienen la fórmula:



en la que A es un radical arilo opcionalmente sustituido, n es 0 ó 1, Z es un radical alquilo o arilo opcionalmente sustituido, uno de los grupos X¹ y X² es un átomo de hidrógeno ó un radical alquilo o arilo opcionalmente sustituido o un radical -CN, -COOR, -COR ó -CONR¹R² y el otro grupo de X¹ y X² es un radical -CN, -COOR, -COR ó -CONR¹R², R es un radical alquilo o arilo opcionalmente sustituido y R¹ y R² representan cada uno, independientemente, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o arilo opcionalmente sustituido, o R¹ y R² junto con el átomo de nitrógeno N, forman un anillo heterocíclico nitrogenado de 5 ó 6 miembros.

Igualmente, en la Patente británica No. 1.411.740 se describe y reivindica colorantes insolubles en agua libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico que, en una de las posibles formas tautoméricas, están representados por la fórmula:



en la que R^4 es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, R^5 es hidrógeno o alquilo y Z^2 es un radical alquilo conteniendo de 7 a 12 átomos de carbono.

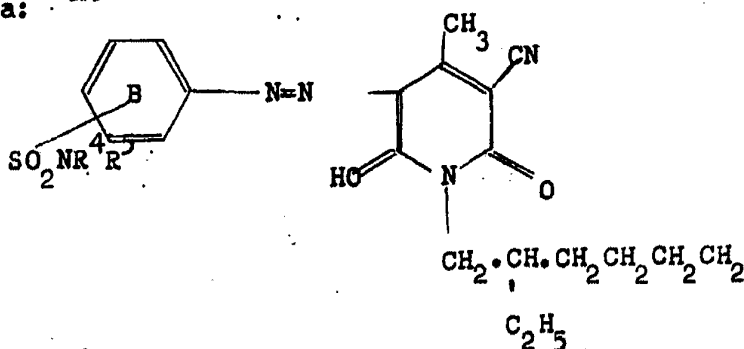
5

Se ha encontrado ahora que los colorantes de la fórmula anterior en donde Z^2 es el radical 2-etilhexilo, son superiores a los correspondientes colorantes en donde Z^2 es n-octilo, en relación al agotamiento mejorado a partir de un baño de teñido acuoso, estabilidad mejorada a las variaciones del pH de los baños de teñido y al tener puntos de fusión más elevados que simplifican la formulación de los colorantes.

10

De acuerdo con la presente invención, que constituye una mejora del procedimiento descrito en la Patente española No. 368.836, se proporciona un procedimiento para preparar colorantes monoazóicos insolubles en agua libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, que, en una de las posibles formas tautoméricas, están representados por la fórmula:

15



20

en la que R^4 es hidrógeno, alquilo inferior, arilo o aralquilo, R^5 es hidrógeno o alquilo inferior y el anillo bencénico B puede estar sustituido adicionalmente por uno o dos grupos

nitro, ciano, alquilo inferior, alcoxi inferior, fenoxi, hidroxialcoxi inferior o alquil(inferior)carboniloxialcoxi inferior.

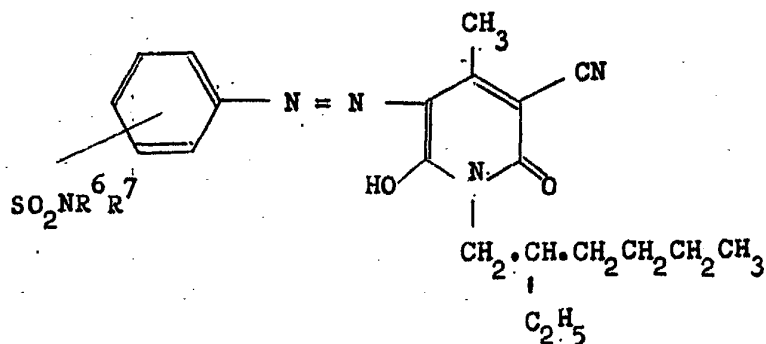
5 En toda esta memoria, los términos "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" representan radicales alquilo y alcoxi que contienen respectivamente de 1 a 4 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, metoxi, etoxi y butoxi.

10 Los colorantes monoazóicos obtenidos por la presente invención pueden existir en diversas formas tautoméricas. Por conveniencia, los colorantes solamente han sido formulados en una de estas formas, pero debe entenderse que la invención incluye dentro de su alcance los colorantes en cualquiera de las posibles formas tautoméricas.

15 Como ejemplos de radicales alquilo inferior representados por R^4 y R^5 , pueden mencionarse los grupos metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isopropilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo. Los radicales arilo representados por R^4 son preferiblemente radicales arilo monocíclicos tales como fenilo, toliilo y xililo. Los radicales aralquilo representados por R^4 son preferiblemente radicales fenilalquilo inferior tales como radicales bencilo y β -feniletilo.

25 Como ejemplos específicos de los sustituyentes adicionales que pueden estar presentes en el anillo bencénico B, pueden mencionarse alquilo inferior, tal como etilo, alcoxi inferior tal como metoxi y etoxi, hidroxialcoxi inferior tal como β -hidroxietoxi, y alquil(inferior)carboniloxialcoxi inferior tal como β -acetoxietoxi.

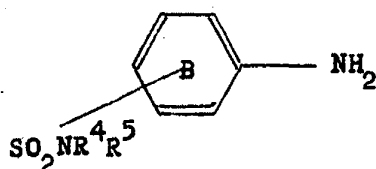
30 Una clase preferida de colorantes monoazóicos obtenidos por la invención, comprende los colorantes de fórmula:



en la que R^6 es hidrógeno o alquilo inferior y R^7 es hidrógeno o alquilo inferior.

5

El procedimiento de la invención que constituye una mejora des descrito y reivindicado en la Patente española No. 368.836, para preparar los citados colorantes, se caracteriza diazotar la amina adecuada de fórmula:



10

en la que R^4 y R^5 se definen como anteriormente y el anillo bencénico B puede estar sustituido adicionalmente como antes se ha indicado, y copular el compuesto resultante con 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona en un medio alcalino acuoso.

15

Como ejemplos específicos de dichas aminas, se pueden mencionar 2-, 3- ó 4-aminobencenosulfonamida, 2-, 3- ó 4-aminobencenosulfon-N-(metil, etil, fenil o bencil) amida y 2-, 3- ó 4-aminobencenosulfon-N:N-di(metil, etil ó propil)amida.

20

La 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona se puede obtener por condensación conjunta de

2-etil-n-hexilamina, acetoacetato de etilo y cianoacetato de etilo.

Los colorantes monoazóxicos insolubles en agua de la presente invención se pueden aplicar a materiales textiles sintéticos, en particular materiales textiles de poliésteres aromáticos, por los métodos que se describen y reivindican en la Patente británica No. 1.249.641. Dichos colorantes tienen excelentes propiedades de formación sobre los citados materiales textiles y proporcionan tonalidades que varían desde amarillo verdosas a naranja rojizas de excelente solidez a la luz y a los ensayos térmicos en seco y en húmedo.

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

EJEMPLO

Una solución de 4,4 partes de 4-aminobenceno-sulfon-N-n-butilamida en 20 partes de una solución acuosa al 43 % de ácido sulfúrico, se vierte en una mezcla de 25 partes de hielo y 25 partes de agua, y se añade entonces 10 partes de una solución al 14 % de nitrito sódico, manteniéndose la temperatura de la mezcla entre 0 y 5° por enfriamiento externo. La mezcla se agita durante 15 minutos y se añade luego a una solución de 5,24 partes de 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona y 6 partes de acetato sódico en 100 partes de una solución acuosa al 1 % de hidróxido sódico, manteniéndose la temperatura de la mezcla entre 0 y 5° por enfriamiento externo. La mezcla se agita durante 30 minutos y el colorante precipitado se filtra entonces, se lava con agua y se seca.

Cuando se dispersan en medios acuosos, los

colorantes tiñen los materiales textiles de poliésteres aromáticos en tonalidades amarillo verdosas de excelente solidez a la luz y a los tratamientos térmicos en seco y en húmedo.

5 Cuando se tinte a partir de un baño de tefido acuoso, estos colorantes tienen un agotamiento superior al del colorante que se prepara por copulación del mismo compuesto diazábico sobre 1-(n-octil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona.

10 En lugar de las 4,4 partes de 4-aminobencenosulfon-N-n-butilamida empleada en el ejemplo anterior, se utilizan cantidades equivalentes de las siguientes aminas, obteniéndose así colorantes amarillo verdosos similares:

1. 4-aminobencenosulfon-N:N-di(n-propil)amida
2. 4-aminobencenosulfon-N-etilamilida
- 15 3. 3-aminobencenosulfon-N:N-dimetilamida
4. 4-aminobencenosulfonamida
5. 4-aminobencenosulfon-N-etilamida
6. 3-aminobencenosulfon-N-metilamida
7. 3-aminobencenosulfon-N:N-dietilamida
- 20 8. 4-aminobencenosulfon-N-metil-N-bencilamida
9. 4-aminobencenosulfon-N-anilida
10. 4-aminobencenosulfon-N:N-dietilamida
11. 4-aminobencenosulfon-N-n-propilamida
12. 4-aminobencenosulfon-N-isopropilamida
- 25 13. 4-aminobencenosulfon-N-metilamida
14. 4-aminobencenosulfon-N:N-dimetilamida
15. 4-aminobencenosulfon-N-isobutilamida
16. 4-aminobencenosulfon-N-sec-butilamida
17. 4-aminobencenosulfon-N-terc-butilamida
- 30 18. 4-aminobencenosulfon-N:N-di(n-butil)amida

19. 3-aminobencenosulfon-N-n-butilamida
20. 3-aminobencenosulfon-N-etilamida
21. 3-aminobencenosulfon-N-n-propilamida
22. 3-amino-4-metoxibencenosulfon-N-etilamida
- 5 23. 3-amino-4-metoxibencenosulfon-N-metilamida
24. 3-amino-4-metoxibencenosulfon-N-n-propilamida
25. 3-amino-4-metoxibencenosulfon-N:N-dietilamida
26. 3-amino-4-metoxibencenosulfon-N:N-dimetilamida
27. 3-amino-4-metoxibencenosulfon-N-isopropilamida
- 10 28. 3-amino-4-metoxibencenosulfon-N-n-butilamida
29. 3-amino-4-metoxibencenosulfon-N-isobutilamida
30. 3-amino-4-metoxibencenosulfon-N-sec-butilamida
31. 3-amino-4-metoxibencenosulfon-N:N-di(n-butil) amida
32. 3-amino-4-metoxibencenosulfon-N-terc-butilamida
- 15 33. 3-amino-4-metilbencenosulfon-N-etilamida
34. 3-amino-4-metilbencenosulfon-N-n-propilamida
35. 3-amino-4-metilbencenosulfon-N-isopropilamida
36. 3-amino-4-metilbencenosulfon-N-n-butilamida
37. 3-amino-4-metilbencenosulfon-N:N-dietilamida
- 20 38. 3-amino-4-metilbencenosulfon-N:N-di(n-propil) amida
39. 3-amino-4-metilbencenosulfon-N:N-di(n-butil) amida
40. 3-amino-4-metilbencenosulfon-N:N-di(sec-butil) amida
41. 2-amino-5-nitrobencenosulfon-N-n-propilamida
42. 2-amino-5-nitrobencenosulfon-N-n-butilamida
- 25 43. 2-aminobencenosulfon-N-etilamida
44. 2-aminobencenosulfon-N-metilamida
45. 2-aminobencenosulfon-N-n-propilamida
46. 2-aminobencenosulfon-N:N-dietilamida
47. 2-aminobencenosulfon-N-isopropilamida
- 30 48. 2-aminobencenosulfon-N-n-butilamida

- 49. 2-aminobencenosulfon-N-isobutilamida
- 50. 2-aminobencenosulfon-N-sec-butilamida.

En lugar de las 4,4 partes de 4-aminobencenosulfon-N-n-butilamida usada en el ejemplo anterior, se emplean cantidades equivalentes de las siguientes aminas, obteniéndose así colorantes amarillo-rojizos similares.

- 1. 2-metil-5-aminobencenosulfon-N-etilamida
- 2. 2-metil-5-aminobencenosulfon-N-n-propilamida
- 3. 2-metil-5-aminobencenosulfon-N-isopropilamida
- 10 4. 2-metil-5-aminobencenosulfon-N-n-butilamida
- 5. 2-metil-5-aminobencenosulfon-N-sec-butilamida
- 6. 2-metil-5-aminobencenosulfon-N-isobutilamida
- 7. 2-metil-5-aminobencenosulfon-N-terc-butilamida
- 8. 2-metil-5-aminobencenosulfon-N:N-dietilamida
- 15 9. 2-metil-5-aminobencenosulfon-N:N-di(n-propil)amida
- 10. 2-metil-5-aminobencenosulfon-N:N-di(n-butil)amida
- 11. 2-amino-4-metoxibencenosulfon-N-isopropilamida
- 12. 2-amino-4-metoxibencenosulfon-N-n-butilamida
- 13. 2-amino-4-metoxibencenosulfon-N-sec-butilamida
- 20 14. 2-amino-4-metoxibencenosulfon-N-isobutilamida
- 15. 2-metoxi-5-aminobencenosulfon-N-etilamida
- 16. 2-metoxi-5-aminobencenosulfon-N-metilamida
- 17. 2-metoxi-5-aminobencenosulfon-N:N-dietilamida
- 18. 2-metoxi-5-aminobencenosulfon-N:N-dimetilamida
- 25 19. 2-metoxi-5-aminobencenosulfon-N-n-propilamida
- 20. 2-metoxi-5-aminobencenosulfon-N-n-butilamida
- 21. 2-metoxi-5-aminobencenosulfon-N-isopropilamida
- 22. 2-metoxi-5-aminobencenosulfon-N-isobutilamida
- 23. 2-metoxi-5-aminobencenosulfon-N-sec-butilamida
- 30 24. 2-metoxi-5-aminobencenosulfon-N:N-di(n-butil)amida
- 25. 2-metoxi-5-aminobencenosulfon-N:N-di(n-propil)amida

26. 2-metoxi-5-aminobencenosulfon-N-terc-butilamida
27. 2-metil-4-amino-5-metoxibencenosulfon-N-etilamida
28. 2-metil-4-amino-5-metoxibencenosulfon-N-metilamida
29. 2-metil-4-amino-5-metoxibencenosulfon-N-n-propilamida
5 30. 2-metil-4-amino-5-metoxibencenosulfon-N-n-butilamida
31. 2-metil-4-amino-5-metoxibencenosulfon-N-isopropilamida
32. 2-metil-4-amino-5-metoxibencenosulfon-N:N-dietilamida
33. 2-metil-4-amino-5-metoxibencenosulfon-N:N-dimetilamida
34. 2-metil-4-amino-5-metoxibencenosulfon-N:N-di(n-propil)-
10 amida
35. 2-metil-4-amino-5-metoxibencenosulfon-N-isobutilamida
36. 2-metil-4-amino-5-metoxibencenosulfon-N-sec-butilamida
37. 2-metil-4-amino-5-metoxibencenosulfon-N-terc-butilamida
38. 2-metil-4-amino-5-metoxibencenosulfon-N:n-di(n-butyl)ami-
15 da
39. 2-etoxi-5-aminobencenosulfon-N-metilamida
40. 2-etoxi-5-aminobencenosulfon-N-etilamida
41. 2-etoxi-5-aminobencenosulfon-N-n-propilamida
42. 2-etoxi-5-aminobencenosulfon-N:N-dietilamida
20 43. 2-etoxi-5-aminobencenosulfon-N:N-dimetilamida
44. 2-etoxi-5-aminobencenosulfon-N:N-di(n-propil) amida
45. 2-etoxi-5-aminobencenosulfon-N-isopropilamida
46. 2-etoxi-5-aminobencenosulfon-N-n-butilamida
47. 2-etoxi-5-aminobencenosulfon-N-isobutilamida
25 48. 2-etoxi-5-aminobencenosulfon-N-sec-butilamida
49. 2-etoxi-5-aminobencenosulfon-N-terc-butilamida
50. 2-etoxi-5-aminobencenosulfon-N:N-di(n-butyl) amida
51. 2:5-dimetoxi-4-aminobencenosulfon-N-metilamida
52. 2:5-dimetoxi-4-aminobencenosulfon-N-etilamida
30 53. 2:5-dimetoxi-4-aminobencenosulfon-N-n-propilamida

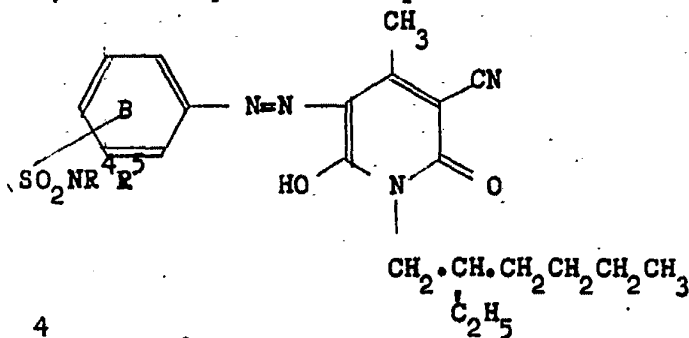
54. 2:5-dimetoxi-4-aminobencenosulfon-N-n-butilamida
55. 2:5-dimetoxi-4-aminobencenosulfon-N:N-di(isopropil)amida
56. 2:5-dimetoxi-4-aminobencenosulfon-N-isopropilamida
57. 2:5-dimetoxi-4-aminobencenosulfon-N:N-dimetilamida
5 58. 2:5-dimetoxi-4-aminobencenosulfon-N:N-dietilamida
59. 2:5-dimetoxi-4-aminobencenosulfon-N:N-di(n-butyl)amida
60. 2:5-dimetoxi-4-aminobencenosulfon-N:N-di(n-propil)amida
61. 2:5-dimetoxi-4-aminobencenosulfon-N-sec-butilamida
62. 2:5-dimetoxi-4-aminobenzosulfon-N-isobutilamida
10 63. 2:5-dimetoxi-4-aminobencenosulfon-N-terc-butilamida
64. 2-amino-5-metoxibencenosulfon-N-metilamida
65. 2-amino-5-metoxibencenosulfon-N-etilamida
66. 2-amino-5-metoxibencenosulfon-N-n-propilamida
67. 2-amino-5-metoxibencenosulfon-N-isopropilamida
15 68. 2-amino-5-metoxibencenosulfon-N-n-butilamida
69. 2-amino-5-metoxibencenosulfon-N:N-dietilamida
70. 2-amino-5-metoxibencenosulfon-N:N-dimetilamida
71. 2-amino-5-metoxibencenosulfon-N:N-di(n-propil)amida
72. 2-amino-5-metoxibencenosulfon-N-sec-butilamida
20 73. 2-amino-5-metoxibencenosulfon-N-isobutilamida
74. 2-amino-5-metoxibencenosulfon-N:N-di(n-butyl)amida
75. 2-amino-4-metoxibencenosulfon-N-etilamida
76. 2-amino-4-metoxibencenosulfon-N-n-propilamida

25 Las aminas anteriores se obtienen a su vez
por conversión del ácido acetilaminobencenosulfónico adecuado
al sulfoncloruro, reacción con la amina adecuada de fórmula
 HNR^4R^5 y finalmente hidrólisis del grupo N-acetilo, o por con-
versión del ácido nitrobencenosulfónico adecuado al sulfon-
cloruro, reacción con la amina adecuada de fórmula NHR^4R^5 y
30 ulterior reducción del grupo nitro a un grupo amino.

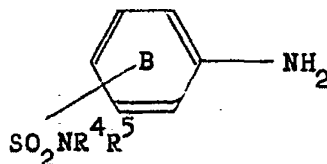
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 368.836, concedida el 7 de septiembre de 1.970, por: Procedimiento para la producción de colorantes monoazóicos insolubles en agua, libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, que, en una de las posibles formas tautoméricas, están representados por la fórmula:



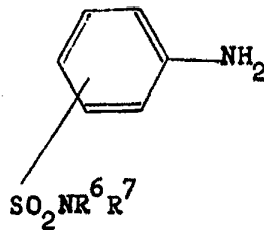
en la que R^4 es hidrógeno, alquilo inferior, arilo o aralquilo, R^5 es hidrógeno o alquilo inferior y el anillo bencénico B puede estar sustituido adicionalmente por uno o dos grupos nitro, ciano, alquilo inferior, alcoxi inferior, fenoxi, hidroxialcoxi inferior o alquil(inferior)carboniloxialcoxi inferior; caracterizadas porque comprenden diazotar una amina de fórmula:



en la que R^4 , R^5 y B se definen como anteriormente, y copular el compuesto diazótico resultante con 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-

4-metil-6-hidroxipirid-2-ona.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se diazota una amina de fórmula:



5 en la que R⁶ y R⁷ son, cada uno, independientemente, hidrógeno ó alquilo inferior.

10 3.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 368.836, concedida el 7 de septiembre de 1.970, por: Procedimiento para la producción de colorantes monoazóxicos insolubles en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 de Mayo 1976

15 IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MOJER

por p. Firmados: L. Gacía Fernández