



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	12	A1
21		22	FECHA DE PRESENTACION		
<b>451085</b>					

PATENTE DE INVENCION

40	PRIORIDADES:	42	FECHA	43	PAIS
41	NUMERO				
	11296/75		1- Septiembre-1975		Suiza

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			COD		

64	TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES AZOICOS	

71	SOLICITANTE (S)
SANDOZ, A.G.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
Lichtstrasse 35, 4002 BASEL, Suiza.	

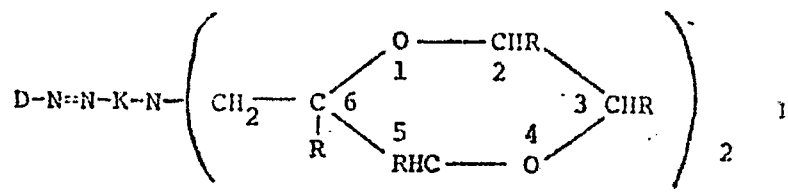
72	INVENTOR (ES)
Wolfgang Groebke, Klaus Körte.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO	

La presente invención se refiere a la preparación de colorantes azoicos.

La presente invención proporciona, en particular, colorantes de dispersión de fórmula I,



5            en la que D significa un radical de un componente diazo,  
                  K significa un radical 1,4-fenileno, y  
                  cada R significa, independientemente la una de la  
                  otra, hidrógeno o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

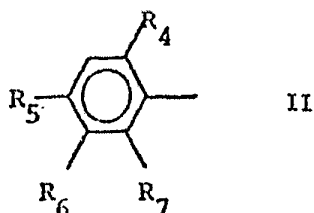
10            Los colorantes de dispersión de la presente invención no  
                  deberían contener, desde luego, grupos, p.ej., grupos ácido sulfúrico,  
                  -N-C-O- u -O-C-O-, ni tampoco combinaciones de sustituyentes  
                  cuya presencia, como es sabido, resulta perjudicial para colorantes  
                  de dispersión.

15            Cada R, de preferencia e independientemente la una de la  
                  otra, es R', en donde R' significa hidrógeno, metilo o etilo, de  
                  mayor preferencia hidrógeno.

20            De preferencia, D es D', en donde D' significa fenilo  
                  sustituido por un máximo de tres sustituyentes seleccionados entre  
                  cloro, bromo, nitro, ciano (un máximo de dos de cada uno de éstos),  
                  alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-sulfonilo, aminosulfonilo, mono-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-amino-  
                  sulfonilo, dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-aminosulfonilo, acetilo, trifluorometi-  
                  lo y benzoilamino (un grupo de cada uno de éstos); 5-nitrotiazoli-  
                  lo-2; 4-metil-5-nitrotiazolilo; benzotiazolilo-2 o benzisotiazoli-  
                  lilo-3, en los cuales el núcleo bencénico es sin sustituir o está

5 sustituidos por un total de dos sustituyentes, como máximo, seleccionados entre el grupo ciano (hasta dos de éste), cloro, bromo, nitro, tiociano y metilsulfonilo (uno de cada uno de éstos); 1,2,4-6 1,3,4-tiadiazolilo-5 sustituido por fenilo; 5-acetil-tienilo-2; o 3-metoxicarbonil-4-metil-5-cianotienilo-2.

De mayor preferencia, D es D", en donde D" significa un grupo de fórmula II,

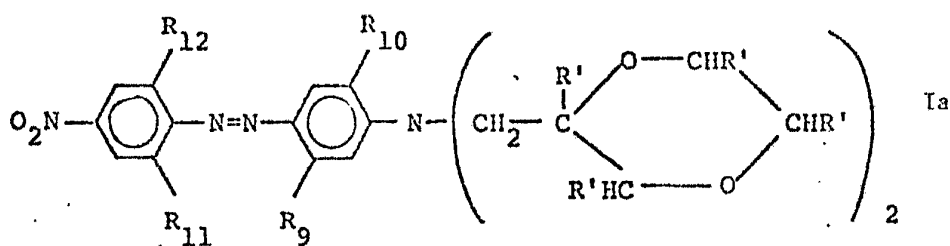


10 en la que  $R_4$  significa hidrógeno, cloro, bromo, ciano o nitro, preferentemente hidrógeno, nitro, cloro o ciano,  
 $R_5$  significa nitro, metilsulfonilo, etilsulfonilo, aminosulfonilo, mono- o dialquil ( $C_1-C_2$ )-amino-sulfonilo, acetilo o benzoilamino, de preferencia, nitro,  
15  $R_6$  significa hidrógeno, cloro o bromo, preferentemente hidrógeno, y  
 $R_7$  significa hidrógeno, cloro, bromo, ciano, metil- o etil-sulfonilo, preferentemente hidrógeno, cloro, bromo, ciano o metilsulfonilo, con el requisito de  
20 que uno de los símbolos  $R_6$  y  $R_7$  sea hidrógeno.

25 De preferencia, K es K', en donde K' significa 1,4-fenileno sin sustituir o estando sustituido en la posición 2 por cloro, bromo, metilo o por un grupo de fórmula  $-NHCOR_8$  y/o sustituido en la posición 5 por metoxi o por etoxi; en el grupo de fórmula  $-NHCOR_8$   $R_8$  significa hidrógeno, clorometilo o bromometilo, metilo, etilo,  $\alpha$ -cloroetilo,  $\beta$ -cloroetilo,  $\alpha$ -bromoetilo,  $\beta$ -bromoetilo,  $\beta$ -metoxietilo, etoximetilo, metoxi, etoxi,  $\beta$ -cloroetoxi,  $\beta$ -metoxietoxi o  $\beta$ -etoxietoxi, de preferencia significa hidrógeno, metilo, etilo, metoxi o etoxi.

Los compuestos preferidos de fórmula I son los en los que D es D', de preferencia, D'', K es K' y R es R'.

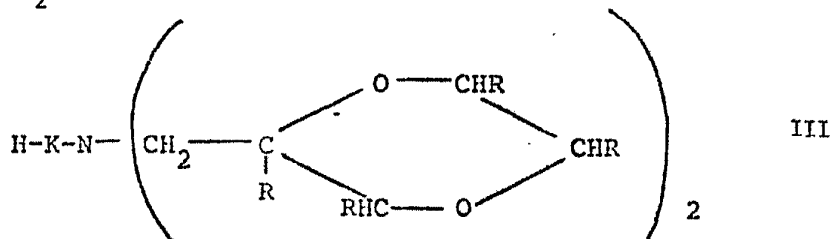
Compuestos de fórmula I particularmente preferidos son los que corresponden a la fórmula Ia,



- 5 en la que R<sub>9</sub> significa hidrógeno, metilo, acetilamino o propionilamino, preferiblemente hidrógeno o metilo,
- R<sub>10</sub> significa hidrógeno, metoxi o etoxi, preferiblemente hidrógeno,
- 10 R<sub>11</sub> significa hidrógeno, cloro, bromo, ciano o metil-sulfonilo, preferiblemente hidrógeno o cloro,
- R<sub>12</sub> significa hidrógeno, nitro, cloro o ciano,
- y R' es tal como definida anteriormente.

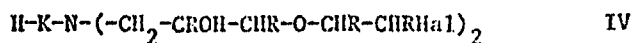
15 Compuestos de fórmula I especialmente preferidos son los que corresponden a la fórmula Ia, en la que R' significa hidrógeno, prefiriéndose ante todo los en los que R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> significan hidrógeno.

20 La presente invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, caracterizado porque se copula el producto de la diazoación de un compuesto de fórmula DNH<sub>2</sub> con un compuesto de fórmula III,



Las reacciones de copulación y de diazoación pueden llevarse a cabo según métodos convencionales.

Los compuestos de fórmula III forman parte de la presente invención que, además, proporciona un procedimiento para la producción de dichos compuestos de fórmula III, el cual se caracteriza por el hecho de que se calienta un compuesto de fórmula IV,



en la que Hal significa cloro o bromo, a una temperatura de, por lo menos, 65°C, en un medio acuoso o alcohólico/acuoso, en presencia de un agente aceptor de ácido.

La reacción se realiza preferentemente a la temperatura de ebullición en una mezcla de metanol/agua. Como agentes aceptores de ácido apropiados entran en consideración los hidróxidos de metales alcalinos, preferentemente el hidróxido de potasio.

Los compuestos de fórmula IV pueden prepararse mediante condensación de una amina primaria de fórmula H-K-NH<sub>2</sub> con el correspondiente 2-cloro- ó 2-bromo-etilglicidiléter R-sustituido. La condensación se efectúa preferentemente en presencia de una pequeña cantidad de agua, a una temperatura de 100°C aproximadamente. Los 2-cloro- ó 2-bromo-etilglicidiléteres R-sustituidos son conocidos o pueden prepararse según métodos usuales a partir de materias de partida conocidas.

Los compuestos de la invención son apropiados para la tintura o la estampación de sustratos consistentes de o conteniendo materias orgánicas sintéticas o semisintéticas, hidrófobas, de elevado peso molecular. La tintura o estampación se efectúa en suspensión acuosa. Los sustratos preferidos se constituyen de o contienen poliésteres aromáticos, lineales, 2 1/2 acetato de celulosa, triacetato de celulosa y poliamidas sintéticas.

Los compuestos de la invención pueden transformarse en preparaciones tintóreas de manera habitual, por ejemplo mediante molturación en presencia de agentes de dispersión y/o agentes de

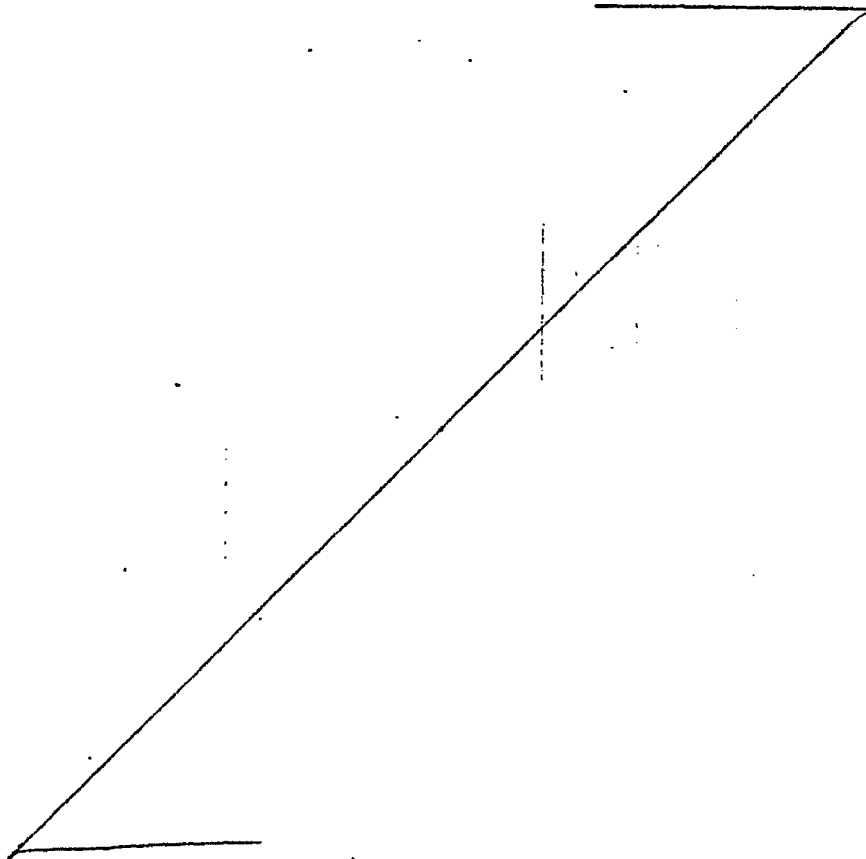
**POOR  
QUALITY**

relleno, y subsiguiente secado en vacío o por atomizador. Las preparaciones tintóreas pueden utilizarse para la tintura en baño largo a baño corto, así como para la tintura por fulardado y para la estampación. La tintura y la estampación pueden llevarse a cabo de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo según el método descrito en la Patente francesa N<sup>o</sup> 1,445,371.

Los teñidos obtenidos se caracterizan por notables propiedades de solidez, en particular por sus notables solideces a la luz, a la termofijación, a la sublimación, al planchado, al lavado y al lavado en seco.

Además, los colorantes de la presente invención se distinguen por su buen poder tintóreo junto con una notable solidez a la sublimación de las tinturas con ellos conseguidas.

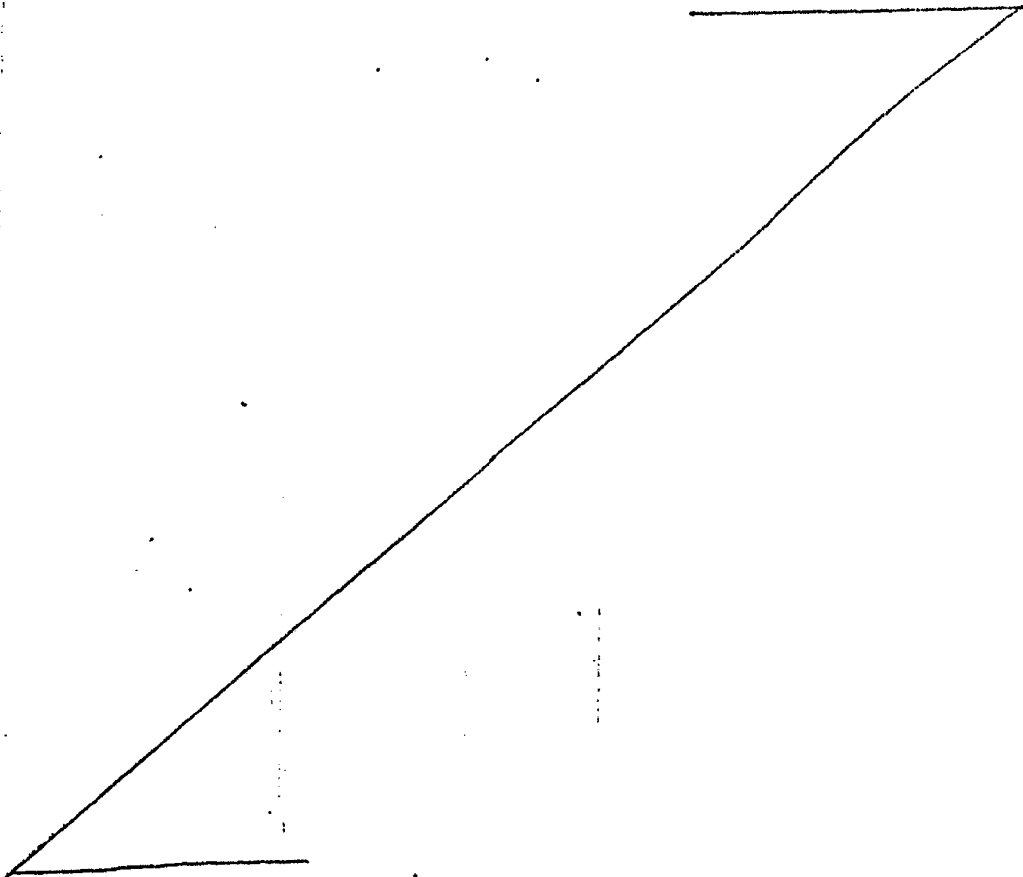
Los siguientes Ejemplos tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente. En dichos Ejemplos, todas las temperaturas están indicadas en grados centígrados y todas las partes son partes en peso.



EJEMPLO 1:

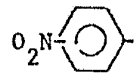
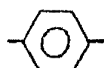
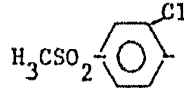

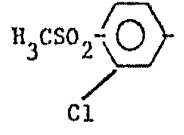
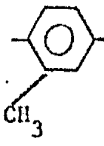
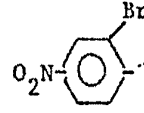

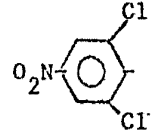
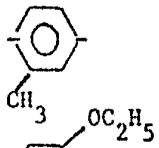
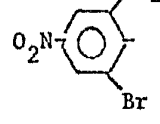
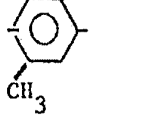
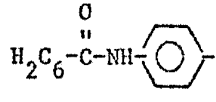

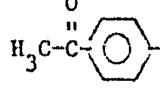
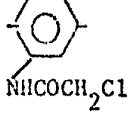
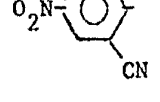
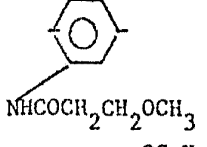
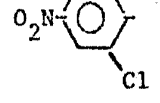
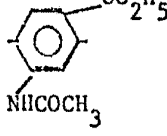
5 Se introducen con agitación 173 partes de 1-amino-2-  
cloro-4-nitrobenzoceno en 250 partes de ácido clorhídrico y 350 partes  
de agua helada, a 0°-5°. Se efectúa la diazoación con una solución de  
10 69 partes de nitrito de sodio en 250 partes de agua. La solución del  
diazonio así obtenido se añade, a 0°-5°, a una solución de 307 par-  
tes de N,N-di-(1,4-dioxanilmetil)-m-toluidino y 25 partes de urea  
en 350 partes de ácido acético glacial. Se ajusta el pH a 4 mediante  
adición de acetato de sodio, después de lo cual la copulación está  
15 pronto completada. El colorante precipitado es filtrado, lavado con  
agua y secado. Aplicado sobre fibras de poliéster, el colorante ob-  
tenido proporciona tinturas en matices rojos brillantes con buenas  
propiedades de solidez.

Otros colorantes de fórmula I obtenidos en analogía al  
15 procedimiento arriba descrito están indicados en la Tabla siguiente:

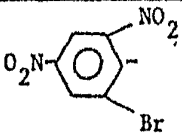
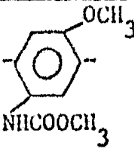
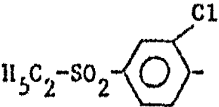
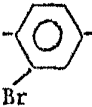
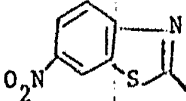
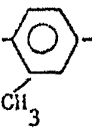
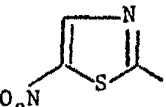
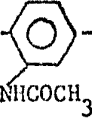
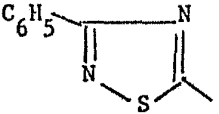

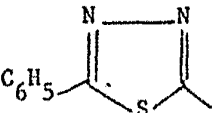
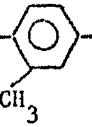
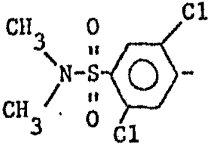

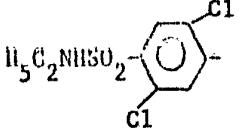


**POOR  
QUALITY**

T A B L A

Ej. Nº	D	K	R	Matiz sobre poliéster
2			H	anaranjado
3			H	do.
4			H	do.
5			H	rojo
6			5-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	pardo
7			H	violeta
8			H	amarillo
9			3-CH <sub>3</sub>	do.
10			H	violeta
11			H	azul marino

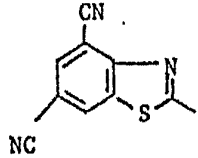
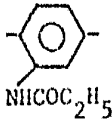
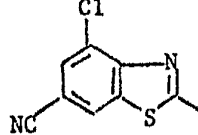
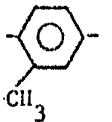
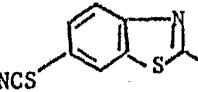
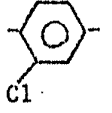
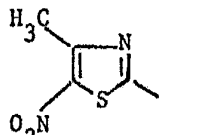
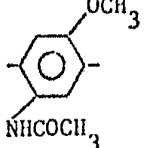
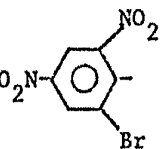
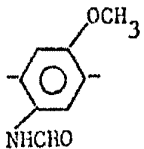
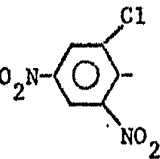
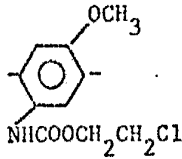
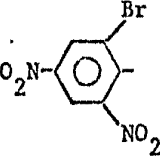
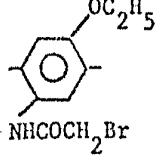
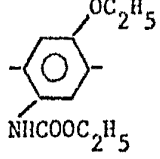
T A B L A (continuación)

Ej. Nº	D	K	R	Matiz sobre poliéster
12			H	azul marino
13			H	anaranjado
14			H	azul
15			H	azul
16			H	rojo
17			H	escarlata
18			H	rojo
19		do.	H	rojo

T A B L A (continuación)

Ej. Nº	D	K	R	Matiz sobre poliéster
20			H	rojo
21			5,6-di-CH <sub>3</sub>	violeta
22			H	rubí
23			H	rosa
24			H	azul
25			H	azul
26			H	azul
27			H	azul
28			H	anaranjado

T A B L A (continuación)

Ej. Nº	D	K	R	Matiz sobre poliéster
29			H	azul
30			6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	violeta
31			H	violeta
32			H	azul
33			H	azul marino
34			H	azul marino
35			H	azul marino
36	do.		H	azul marino

T A B L A (continuación)

Ej. Nº.	D	K	R	Matiz sobre poliéster
37			H	azul marino
38			3-CH <sub>3</sub>	rubí
39	do.		H	do.
40			H	do.
41			H	rojo
42			H	pardo
43			H	azul
44			H	azul
45			H	rojo

EJEMPLO A:Preparación del componente de copulación N,N-di-(1,4-dioxanil-  
metil)-anilina

5 Se agitan 93 partes de anilina junto con 328 partes de  
2,3-epoxipropil-2'-cloroetil-éter y 5 partes de agua por espacio de  
8 horas a 85°. Después de enfriar a 60°, se añaden 500 partes de me-  
tanol, se calienta la mezcla a ebullición durante 40 minutos y luego  
10 se le añade una solución de 224 partes de hidróxido de potasio en 250  
partes de agua. Después de mantener la mezcla a ebullición con refluo-  
jo durante otros 40 minutos, se separa el exceso de metanol por des-  
tilación, al residuo aceitoso se le añaden 300 partes de agua y se  
separa la fase acuosa. La fase aceitosa se torna cristalina y se la  
recristaliza en benceno/ciclohexano. Punto de fusión: 111 - 113°.

15 De manera análoga pueden prepararse los componentes de  
copulación de los Ejemplos 1 y de 4 a 45.

EJEMPLO B:

20 7 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 se  
molturan junto con 4 partes de dinaftilmetano-disulfonato de sodio,  
4 partes de cetil-sulfato de sodio y 5 partes de sulfato de sodio  
anhidro en un molino de bolas, durante 48, hasta obtener un polvo  
fino.

25 Una parte de la preparación tintórea obtenida de este  
modo se mezcla con una pequeña cantidad de agua y la suspensión ob-  
tenida se introduce, pasándola por un tamiz, en un baño tintóreo  
que contiene 2 partes de laurilsulfato de sodio en 4000 partes de  
agua. La relación de baño es de 1:40. En el baño se introducen, a  
40-50°, 100 partes de fibras de poliéster purificado, luego se aña-  
den 20 partes de benceno clorado emulsionado en agua, y se calien-  
ta lentamente el baño a 95-100°. Se termina la tintura continuando  
30 de calentar el baño durante 1 a 2 horas más a 95-100°. El sustra-  
to teñido en matiz rojo se lava, se enjabona, se lava nuevamente  
y se seca. El teñido obtenido es uniforme y posee notables propie-  
dades de solidez.

Los colorantes que figuran en los Ejemplos 2 a 45 pueden aplicarse para la tintura sobre fibras de poliéster mediante un procedimiento análogo al descrito más arriba.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse a la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente citadas son susceptibles de modificaciones de detalle cuando no altere su principio fundamental.

