



ESPAÑA

ES 451140 AI
FECHA DE PRESENTACION
- 1 SET. 1976

PATENTE DE INVENCION

46 PRIORIDADES:	48 FECHA	49 PAIS
51 NUMERO		
35948/75	1 de septiembre de 1.975	Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B/D06P	

63 TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para la preparaci3n de 2-bromo-4-nitro-6-clo-ro-4'-N:N-di(β-metoxicarboniletil)amino/azobenceno.

71 SOLICITANTE (S)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, London, Inglaterra.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una forma estabilizada de 2-bromo-4-nitro-6-cloro-4'-N:N-di(β -metoxicarboniletíl)-amino/azobenceno, en una nueva fase cristalina.

5 El 2-bromo-4-nitro-6-cloro-4'-N:N-di(β -metoxicarboniletíl)amino/azobenceno es un compuesto conocido obtenido por copulación de 2-bromo-4-nitro-6-clorocanilina diazotada sobre N:N-di(β -metoxicarboniletíl)anilina en un medio acuoso a una temperatura inferior a los 25°C. Este compuesto azoico
10 era previamente conocido solamente como intermediario colorante, pero se ha hallado ahora que es un colorante potencialmente valiosos para colorear materiales textiles de poliésteres aromáticos. Con tal propósito es necesario que el colorante se convierta a una forma adecuada moliendo el colorante en presencia de agentes dispersantes. Aunque el colorante antes
15 producido se muele de manera satisfactoria cuando la dispersión resultante se almacena en forma líquida durante largos periodos, ocurre un crecimiento de cristales que da como resultado una pérdida de firmeza y manchitas cuando el colorante se aplica subsiguientemente por procedimientos de impresión. La
20 investigación por rayos X ha confirmado un cambio en la estructura cristalina del colorante durante tal almacenamiento. La nueva estructura cristalina formada al almacenarse es mucho más estable que la forma original. Cuando el colorante
25 en esta nueva estructura cristalina, se convierte de la manera convencional, tal como se ha indicado arriba a una forma de dispersión física adecuada, tal dispersión es equivalente a la forma original del colorante en cuanto a propiedades de co

loración, pero tiene la ventaja de que es completamente estable en almacenamientos prolongados cuando se almacena en forma líquida. La presente invención se refiere por lo tanto a esta nueva estructura cristalina del colorante, y concretamente al procedimiento para su preparación.

De acuerdo con la invención se provee 2-bromo-4-nitro-6-cloro-4'-N:N-di(β-metoxicarboniletíl)amino/azobenceno teniendo una estructura cristalina que se caracteriza por un diseño de difracción de rayos X que exhibe 4 líneas fuertes es espacios interplanares de 7,4Å, 4,44Å, 3,70Å y 3,58Å, y 5 líneas de intensidad mediana a 4,00Å, 3,77Å, 3,48Å, 3,16Å y 3,08Å.

De acuerdo con la invención, se provee un procedimiento para la preparación de 2-bromo-4-nitro-6-cloro-4'-N:N-di(β-metoxicarboniletíl)-amino/azobenceno de la invención que tiene un diseño de difracción de rayos X especificados que comprende calentar el compuesto azoico obtenido copulando 2-bromo-4-nitro-6-cloro-anilina diazotada sobre N:N-di(β-metoxicarboniletíl)-anilina en agua o en un líquido orgánico, o en una mezcla de agua y un líquido orgánico.

El procedimiento de la invención puede llevarse convenientemente a cabo agitando dicho compuesto azoico en agua y/o un líquido orgánico a una temperatura comprendida entre 35°C y el punto de ebullición del medio, de preferencia a una temperatura comprendida entre 60° y 80°C. La conversión del compuesto azoico a la forma que tiene la difracción de rayos X especificada requiere usualmente calentamiento por un periodo comprendido entre 1/2 hora y 3 horas. La nueva forma del compuesto azoico puede aislarse de manera convencional, por

ejemplo cuando es insoluble en medio líquido a la temperatura de reacción luego puede separarse directamente por filtración. Sin embargo, cuando se usa un líquido orgánico en el que puede ser soluble se prefiere enfriar la mezcla a temperatura ambiente antes de separar por filtración el sólido.

Si se desea, el medio líquido puede contener un agente dispersante catiónico, aniónico o no iónico.

Como ejemplos de dichos líquidos orgánicos pueden mencionarse alcoholes alifáticos inferiores que contienen de 1 a 4 átomos de carbono tales como metanol, etanol, n-propanol y n-butanol; cetonas en particular di(alquilo inferior)carbonilos (cuando el alquilo inferior contiene de 1 a 4 átomos de carbono) tal como acetona; e hidrocarburos tal como tolueno.

Sin embargo, se prefiere llevar a cabo el procedimiento de la invención inmediatamente después de la formación de dicho compuesto azoico. Así pues, después de copular el 2-bromo-4-nitro-6-clorocanilina diazotada sobre N:N-di(β -metoxicarboniletíl que se lleva a cabo en un medio acuoso a una temperatura por debajo de 25°C se eleva la temperatura en hasta 60° y 80°C, y se mantiene por un periodo de tiempo (usualmente dentro del ámbito de 1 a 3 horas) hasta que todo el compuesto azoico se ha convertido a la forma nueva que tiene la difracción de rayos X especificada. El colorante se separa luego por filtración.

Con referencia a los dibujos que se acompañan se muestra el diseño de difracción de rayos X para dicho com-

5 puesto azoico y la nueva forma del colorante. El eje horizontal del gráfico muestra los espacios interplanares del cristal y el eje vertical es una aproximación de las intensidades relativas. La nueva forma del colorante se representa por las líneas de puntos que muestran que hay cuatro líneas fuertes en espacios interplanares de 7,4Å, 4,44Å, 3,70Å y 3,58Å y 5 líneas de intensidad media 4,00Å, 3,77Å, 3,48Å, 3,16Å y 3,08Å. El diseño de difracción de rayos X para el compuesto azoico (a partir del cual se prepara la nueva forma) muestrase 10 mediante líneas sólidas en el dibujo.

15 Los datos sobre el diseño de difracción sobre los rayos X representados en esta memoria se base en la técnica de polvo convencional que usa la radiación Cu K-alfa señalándose la intensidad de difracción con un contador de cintilación como una curva en la cual el eje horizontal (II) muestra el ángulo de difracción y el eje vertical (I) muestra la intensidad de la difracción.

20 Con propósitos de registro el ángulo de difracción se convirtió mediante el uso de Tablas Standard a espacios interplanares en espacios en unidades Angstrom (A) que son independientes de las variaciones de instrumentos. Los valores indicados son aproximados dentro de un 2 %, y en la mayoría de los casos la variación es menor de un 1 %. Por lo 25 tanto debe reconocerse esta variante cuando se interpreta esta memoria y las reivindicaciones.

Quando se convierte una disposición acuosa, no-
liendo en un medio acuoso que contiene uno o más medios disper-

santes, el 2-bromo-4-nitro-6-cloro-4'-~~N,N~~-di(β-metoxicarbo-
niletíl)amino/azobenceno de la invención que tiene el diseño
de difracción de rayos X especificada es valiosa para colorear
materiales textiles de poliéster aromático por procedimientos
de tejido, estampado e impresión, coloreándose los materiales
textiles de poliéster aromático en tonalidades marrones que
tienen excelente firmeza a la luz, a los tratamientos en húme-
do y a los tratamientos por calor seco.

En particular dichas dispersiones acuosas son
estables al almacenamiento durante largos periodos, y a tal res-
pecto son marcadamente superiores a las dispersiones acuosas de
dicho compuesto azoico que no habían sido sometidas a tratamien-
to por calor, tal como se estipulaba en el procedimiento de la
presente invención.

La invención se ilustra pero no se limita me-
diante los siguientes ejemplos en los cuales las partes y por-
centajes se dan en peso.

EJEMPLO 1

19,3 partes de nitrito de sodio se agregan
gradualmente a 260 partes de ácido sulfúrico (94,4 % de firme-
za) dejando que se eleve la temperatura a 70° a 75°C, mantenien
do luego este nivel mediante un régimen de adición de nitrito
de sodio. La mezcla se agita luego durante 30 minutos y se
enfria luego a 30°C. Se agregan luego 63,4 partes de 2-bromo-4-
nitro-6-cloroanilina a un periodo de 30 minutos a una tempe-
ratura de 30° a 35°C y se agita luego la mezcla durante 3 horas
mientras se enfria gradualmente a temperatura ambiente. La so-

lución resultante del compuesto diazoico se agrega luego a una solución de 66,3 partes de N:N-di(β -metoxicarboniletíl)anilina y 13,2 partes de ricinoleato de poliglicerilo en una mezcla de 1.000 partes de agua, 1.000 partes de hielo y 25 partes de ácido sulfúrico. La mezcla se agita durante 3 horas a 0^o a 10^oC, y luego durante 3 horas a 20^oC. La temperatura de la mezcla se eleva a 65^oC y se mantiene durante 1 hora. El colorante precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca.

El examen por rayos X del colorante en un difractómetro de Philips provisto con un foco de cobre de un filtro de níquel muestra que posee un diseño de difracción de rayos X que exhibe cuatro líneas fuertes en espacios interplanares de 7,4 \AA , 4,44 \AA , 3,70 \AA y 3,58 \AA , y 5 líneas de media intensidad a 4,00 \AA , 3,77 \AA , 3,48 \AA , 3,16 \AA y 3,08 \AA . En contraste, el colorante que se preparó tal como se describe antes, excepto que se aisló sin haber sido calentado a 65^oC tenía un diseño de difracción de rayos X que exhibía 6 líneas fuertes a 19 \AA , 9,5 \AA , 4,55 \AA , 4,12 \AA , 3,82 \AA y 3,48 \AA y 4 líneas de media intensidad a 6,9 \AA , 5,1 \AA , 4,76 \AA y 3,41 \AA .

Una mezcla de 50 partes del colorante del ejemplo 1, 25 partes de la sal disódica de di(2-sulfonaft-1-il)-metano y 300 partes de agua se sometió a una molienda mecánica de gránulos hasta que el tamaño de partícula del colorante se redujo a menos de 3 μ . La mitad de la dispersión líquida resultante se incorporó a una pasta de impresión que contenía alginato de sodio como espesante, la cual se aplicó mediante métodos convencionales a un material textil de poliéster aro-

mático. Se obtuvo una impresión de color marrón fuerte que estaba libre de manchas. La otra mitad de la dispersión líquida se almacenó durante 3 meses a temperatura ambiente y luego se aplicó de manera similar a un material textil de poliéster aromático. La impresión resultante fue de la misma firmeza (de tonalidad) y estuvo asimismo libre de manchas.

El colorante preparado tal como se describe en el ejemplo 1, excepto que se aisló sin haber sido calentada a 65°C se convirtió de la misma manera a una dispersión líquida. Sin embargo, aunque la impresión preparada inmediatamente para dispersión líquida fue de una tonalidad fuerte y libre de manchas, la impresión que se preparó a partir de la dispersión líquida después de haber sido almacenada durante tres meses a temperatura ambiente fue débil y contenía manchas,

EJEMPLO 2

Una mezcla de 52,7 partes de 2-bromo-4-nitro-6-cloro-4'-N:N-di(β -metoxicarboniletíl)amino/azobenceno que había sido preparado tal como se describe en el ejemplo 1, excepto que se aisló sin habersele dado el tratamiento por calor a 65°C, 3 partes de un condensado de un molde de nonilfenol y 8 moles de óxido de etileno y 500 partes de agua se agitaron durante 3 horas a 80°C. El colorante precipitado se separa luego por filtración, se lava con agua y se seca.

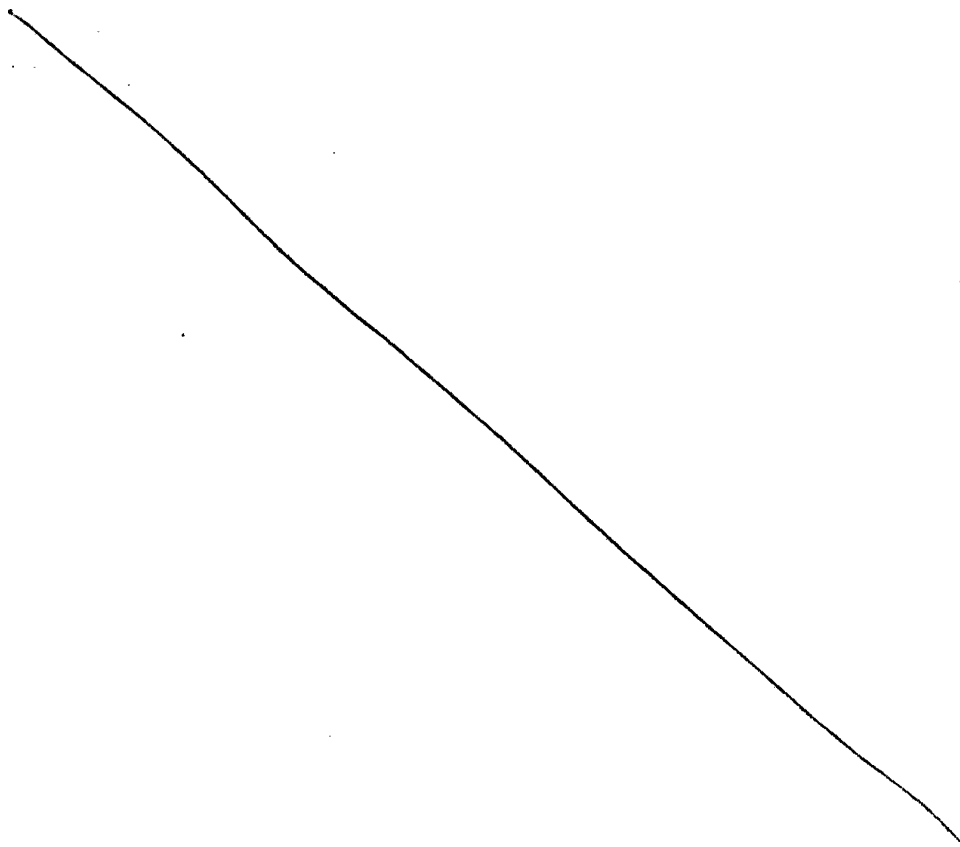
La difracción por rayos X muestra que el colorante tiene las mismas líneas fuertes y aquellas de intensidad mediana tal como el colorante del ejemplo 1.

EJEMPLO 3

5 52,7 partes del compuesto azoico usado como material de partida en el ejemplo 2 se agitan durante 30 minutos en 150 partes de metanol hirviendo. Se enfria la mezcla y el colorante precipitado se separa por filtración y se seca.

El colorante tiene el mismo diseño de difracción de rayos X que el colorante del ejemplo 1.

10 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.- Procedimiento para la preparación de 2-bromo-4-nitro-6-cloro-4'-N:N-di(β-metoxicarboniletíl)amino/azobenceno, de estructura cristalina, que se caracteriza por un diseño de difracción de rayos X que exhibe 4 líneas fuertes en espacio de interplanares de 7,4Å, 4,44Å, 3,70Å y 3,58Å, y 5 líneas de mediana intensidad a 4,00Å, 3,77Å, 3,48Å, 3,16Å y 3,08Å, caracterizado porque comprende primeramente someter 2-bromo-4-nitro-6-cloroanilina diazotada a copulación sobre N:N-di(β-metoxicarboniletíl)-anilina, en agua o en un líquido orgánico, o en una mezcla de agua y un líquido orgánico, y a continuación calentar el compuesto azoico obtenido.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el calentamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 60°C y 80°C.


3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 2-bromo-4-nitro-6-cloroanilina diazotada se copula sobre N:N-di(β-metoxicarboniletíl)anilina preferentemente en un medio acuoso a una temperatura por debajo de 25°C y la mezcla de reacción se calienta luego a una temperatura comprendida entre 60°C y 80°C durante un periodo de desde 1 a 3 horas.

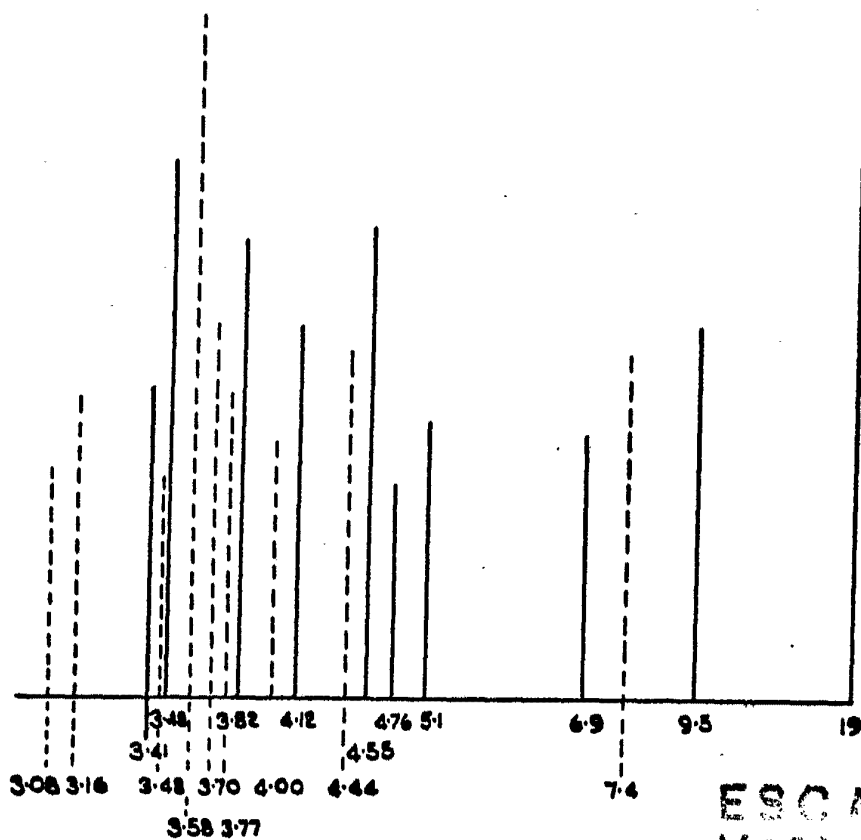
4.- Procedimiento para la preparación de 2-bromo-4-nitro-6-cloro-4'-N:N-di(β-metoxicarboniletíl)amino/azobenceno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 9 SET 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'S. J. ...', written in a cursive style. The signature is positioned to the right of the typed text.



ESCALA
VARIABLE

27 OCT. 1976

Madrid

J. GOMEZ RUBEN Y ENRIQUE
p. p. Firmados L. Guerra Ferrández