

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

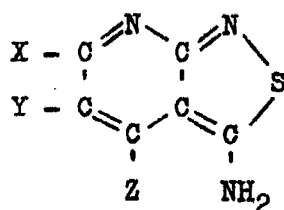
19 ES	11	NUMERO	10 A1
		452.756	
22		FECHA DE PRESENTACION	
		77 OCT. 1976	

PATENTE DE INVENCION

69 PRIORIDADES:		
81 NUMERO	82 FECHA	83 PAIS
44132/75	27 de octubre de 1975	INGLATERRA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	68 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES MONOAZOICOS DISPERSOS		
71 SOLICITANTE (S)		
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra		
72 INVENTOR (ES)		
DAVID BOYD BAIRD, BRIAN RIBBONS FISHWICK, JAMES STANLEY CAMPBELL y PETER SMITH.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		

tal como β -(β' -metoxietoxi)etilo, alcoxi(inferior)alcoxi(infe-
rior)carbonilalquilo(inferior) tal como β -(β' -metoxietoxicar-
bonil)etilo, aciloxialquilo inferior en particular alquilarcarbo-
niloxialquilo inferior tal como β -acetoxietilo y δ -acetoxibu-
5 tilo, cloroalquilo inferior tal como γ -cloropropilo, alcoxi(in-
ferior)carbonilalquilo(inferior) tal como β -etoxicarboniloxi-
etilo y benzoiloxialquilo inferior tal como β -venzoiloxietilo.

Según la invención, el procedimiento para preparar di-
10 chos colorantes azoicos, que comprende diazotar una amina de
fórmula:

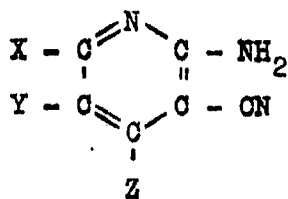


15 y copular el compuesto diazo resultante con un componente de co-
pulación de fórmula -E-H, en donde E, X, Y y Z se definen como
anteriormente, estando la amina y el componente de copulación
libres de grupos ácido sulfónico.

20 El procedimiento de la invención puede realizarse con-
venientemente añadiendo nitrito sódico a una solución o disper-
sión de la amina en un ácido inorgánico fuerte o en una solu-
ción acuosa del mismo, o agitando la amina con ácido nitrosil-
sulfúrico y añadiendo la solución o dispersión resultante del
25 componente diazo a una solución del componente de copulación en
agua o en una mezcla de agua y un líquido orgánico miscible con
agua, si es necesario ajustando el pH de la mezcla para facili-
tar la reacción de copulación, y aislando por último el coloran-
te resultante por métodos convencionales.

30 Las aminas de la fórmula anterior pueden obtenerse,

por ejemplo, tratando una solución del compuesto adecuado de fórmula:



5

en un líquido orgánico básico, con sulfuro de hidrógeno y oxidando a continuación con peróxido de hidrógeno.

10

Como ejemplos específicos de dichas aminas pueden mencionarse 3-amino-5-nitro-6-metil-7-azabenz-2:1-isotiazol (3-amino-5-nitro-6-metilpirido[2,3-g] isotiazol), 3-amino-5-metoxycarbonil-6-metil-7-azabenz-2:1-isotiazol y 3-amino-5-nitro-7-azabenz-2:1-isotiazol.

15

Como ejemplos de dichos componentes de copulación pueden mencionarse acilacetarilamidas, tal como acetoacetanilida y acetoacet-2:5-dimetoxianilida; aminopirazolonas tal como 1-fenil-3-metil-5-aminopirazol; pirazolonas tal como 1:3-dimetil-5-pirazolona pero más particularmente 1-fenil-3-(metil, carbonamido o carbometoxi)-5-pirazolonas en las cuales el radical fenilo está opcionalmente sustituido, por ejemplo, por metilo, metoxi, etoxi, cloro, bromo, nitro, sulfonamido o acetilamino; 2:6-dihidroxipiridinas tal como 3-ciano-4-metil-2:6-dihidroxipiridina y 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona; fenoles tal como o-cresol, resorcinol y 3-acetilaminofenol; naftoles tal como β -naftol; pero más particularmente arilaminas de la serie naftilamina tal como 1-naftilamina y más particularmente de la serie anilina tal como 2:5-dimetoxianilina, N:N-di(β -hidroxi-etil)-m-toluidina, N:N-di(β -cianoetil)-anilina, N-etil-N-(β -etoxietil)anilina, N:N-di(β -carbometoxietil)-m-toluidina, N- β -

20

25

30

-(β' -metoxietoxicarbonil)etil- γ - m -toluidina, 2-metoxi-5-acetil-amino-N- γ -(β' -metoxietoxicarbonil)etil-anilina, N:N-di(β -acetoxietil)- m -toluidina, N-etil-N-(β -cianacetil)anilina, N-etil-N-(δ -acetoxibutil)anilina y N-etil-N-bencil- m -toluidina.

5 Los colorantes azoicos de la invención son valiosos para teñir materiales textiles sintéticos, en particular materia
les textiles de acetato de celulosa secundaria y triacetato de
celulosa, materiales textiles de poliamida tales como materiales
textiles de polihexametilenadipamida, y, sobre todo, materiales
10 textiles de poliésteres aromáticos tal como de tereftalato de po
lietileno. Dichos materiales pueden encontrarse en forma de fi
lamentos, fibras o materiales tejidos o de punto.

Los colorantes azoicos pueden aplicarse a los materia
les textiles sintéticos por métodos que son normalmente emplea
15 dos en la aplicación de colorantes dispersos a tales materiales
textiles. Así, los colorantes, en forma de dispersiones acuosas,
pueden aplicarse por procesos de teñido, impregnación o estampa
do usando las condiciones y otros aditivos que se emplean normal
mente en la realización de tales procesos. Alternativamente,
20 los colorantes pueden aplicarse a los materiales textiles sinté
ticos por métodos disolventes de teñido, por ejemplo por aplica
ción de una solución o dispersión del colorante en percloroeti
leno, conteniendo opcionalmente una cantidad menor de agua, al
material textil preferiblemente a temperatura elevada.

25 Cuando se aplican a materiales textiles sintéticos,
los colorantes azo de la invención proporcionan teñidos amari
llos a verdes que tienen una excelente solidez a la luz y a los
tratamientos en húmedo y en seco. Los colorantes tienen también
excelentes propiedades de formación sobre materiales textiles
30 sintéticos, en particular de poliésteres aromáticos, permitiendo

asi la obtención de fuertes tonalidades de color. Alternativa-
mente, los colorantes pueden aplicarse para el teñido en masa
de polímeros sintéticos, los cuales se convierten a continuación
en fibras o filamentos. Dichos colorantes pueden aplicarse tam-
bién a los materiales textiles sintéticos, por el proceso de es-
tampación de teñido por transferencia, opcionalmente a presio-
nes de aire reducidas o bajo condiciones húmedas.

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

EJEMPLO 1

Se añaden 0,76 partes de nitrito sódico a 5 partes de
ácido sulfúrico y la mezcla se calienta a 70°C, tras lo cual se
enfria a 5°C. Se añade una mezcla de 1,4 partes de ácido pro-
piónico y 8,6 partes de ácido acético, dejándose subir la tempe-
ratura a 15°C. La mezcla se enfria luego a 0°C, se añaden 2,2
partes de 3-amino-5-nitro-6-metil-7-azabenz-2:1-isotiazol, se-
guido por 10 partes de la misma mezcla de ácidos acético y pro-
piónico. La mezcla se agita durante 75 minutos a 5°C, se aña-
den 10 partes de la misma mezcla de ácidos y la mezcla se agi-
ta durante 75 minutos a 5°C, se añaden 10 partes de la misma
mezcla de ácidos y la mezcla se agita durante una hora mas a
5°C. Se añade urea para destruir cualquier ácido nitroso resi-
dual y la mezcla se añade entonces lentamente a una solución de
3,1 partes de 2-metoxi-5-acetilamino-N-(β -(β '-metoxietoxicar-
bonil)etil)anilina en 50 partes de agua, 6 partes de una solu-
ción acuosa 2N de ácido clorhídrico y 250 partes de hielo. El
pH de la mezcla se eleva luego a 4 por adición de acetato sódico
y el colorante precipitado se filtra, se lava con agua y se
seca.

Cuando se dispersa en un medio acuoso, el colorante tiñe los materiales textiles de tereftalato de polietileno en tonalidades verdes azuladas de excelentes propiedades de solidez.

5 Sustituyendo las 3,1 partes del componente de copulación anterior por una cantidad equivalente de N:N-diétlanilina, se obtiene un colorante que proporciona tonalidades azules sobre materiales textiles de tereftalato de polietileno.

10 El 3-amino-5-nitro-6-metil-7-azabenz-2:1-isotiazol se obtiene calentando 2-cloro-3-ciano-5-nitro-6-metilpiridina con una mezcla de metanol y una solución concentrada de hidróxido amónico, pasando sulfuro de hidrógeno a través de una solución de la 2-amino-3-ciano-5-nitro-6-metilpiridina resultante en una mezcla de piridina y trietilamina, aislando la 2-amino-3-tiocar-
15 bonamido-5-nitro-6-metilpiridina y tratando por último una solución de este compuesto, en ácido acético, con una solución de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes.

EJEMPLO 2

20 Se añaden 2,1 partes de 3-amino-5-nitro-6-metil-7-azabenz-2:1-isotiazol a 20 partes de una solución de ácido nitrosulfúrico (que había sido preparado por disolución de 118 partes de nitrito sódico en 2.400 partes de ácido sulfúrico a 60°C, enfriamiento y dilución con 450 partes de ácido acético y 70 partes de ácido propiónico), manteniéndose la temperatura
25 en 0°C-5°C por enfriamiento exterior. La mezcla se agita durante una hora y media a 0°C y se añade luego suficiente urea para destruir cualquier ácido nitroso residual. La solución resultante del compuesto diazo se añade a una mezcla de 2,1 partes de 3-acetilamino-N:N-diétlanilina, 10 partes de una solución
30 acuosa concentrada de ácido clorhídrico y 200 partes de hielo

y el pH de la mezcla se eleva luego a 4 por adición de acetato sódico. La mezcla se agita durante 1 hora y el colorante precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.

5 Cuando se dispersa en un medio acuoso, el colorante tiñe a los materiales textiles de poliéster aromático en tonalidades turquesas.

La siguiente tabla I proporciona otros ejemplos de colorantes de la invención, obtenidos cuando 2,1 partes de 3-acetilamino-N:N-diethylanilina, usada en el ejemplo 2, se reemplazan por cantidades equivalentes de los componentes de copulación indicados en la segunda columna de la tabla. Las tonalidades obtenidas a partir de dichos colorantes, se muestran en la tercera columna de la tabla:

T A B L A I

Ejemplo	Componente de copulación	Tonalidad
3	N:N-di(β-acetoxietil)anilina	azul rojizo
4	3-cloro-N:N-di(β-acetoxietil)anilina	violeta azulado
5	3-acetilamino-N:N-di(β-acetoxietil)-anilina	azul verdoso
20	6 3-propionilamino-N:N-di(β-acetoxietil)anilina	"
7	3-metoxi-N:N-di(β-acetoxietil)anilina	azul
8	2:5-dimetil-N-(β-cianoetil)anilina	violeta azulado
9	2-cloro-5-metoxi-N-(β-metoxicarboniletal)anilina	azul rojizo
25	10 2-metoxi-5-cloro-N-(β-metoxicarboniletal)anilina	"
11	2:5-dimetoxi-N:N-di(β-acetoxietil)anilina	verde azulado
12	3-metil-N:N-di(β-metoxicarboniletal)-anilina	azul
30	13 N:N-di(β-metoxicarboniletal)anilina	azul rojizo

TABLA I (Continuación)

Ejemplo	Componente de copulación	Tonalidad
14	3-bromo-N:N-di(β-metoxicarboniletíl)-anilina	violeta azulado
5	15 3-acetilamino-N:N-di(β-metoxicarboniletíl)anilina	azul verdoso
16	2-metoxi-5-metil-N-(β-metoxicarboniletíl)anilina	"
17	3-metil-N-metil-N-(β-metoxicarboniletíl)anilina	azul
18	N-etil-N-(β-metoxicarboniletíl)anilina	"
10	19 N-etil-N-(β-etoxicarboniletíl)anilina	"
20	N-etil-N-(β-n-butoxicarboniletíl)anilina	"
21	N-etil-N-(β-(β'-metoxietoxicarboniletíl)anilina	azul rojizo
22	N-etil-N-(β-acetoxietíl)anilina	azul
15	23 N-etil-N-bencilanilina	"
24	N-etil-N-(β-feniletíl)anilina	"
25	3-metil-N:N-di(β-metoxicarboniloxietíl)anilina	"
26	N-etil-N-(β-cianometoxicarboniletíl)anilina	"
20	27 3-metil-N:N-di(β-propioniloxietíl)anilina	"
28	N-etil-N-(β-cianoetíl)anilina	"
29	N-(β-cianoetíl)-N-(β-acetoxietíl)anilina	violeta azulado
30	N-(β-cianoetíl)-N-(β-etoxicarboniletíl)anilina	"
25	31 3-acetilamino-N-(β-cianoetíl)-N-(β-metoxicarboniletíl)anilina	azul
32	3-acetilamino-N-(β-cianoetíl)-N-(β-(β'-metoxietoxicarboniletíl)anilina	"
33	3-acetilamino-N-etil-N-(β-metoxicarboniletíl)anilina	azul verdoso

TABLA I (Continuación)

Ejemplo	Componente de copulación	Tonalidad
	3-acetilamino-N:N-di(β -hidroxietil)-anilina	azul
5	2-metoxi-5-acetilamino-N- β -(β' -etoxietoxicarbonil)etil/anilina	verde azulado
	3-acetilamino-N- β -(β' -etoxietoxicarbonil)etil/anilina	"
	N:N-di(β -hidroxietil)anilina	azul verdoso
	N-etil-N-(β -hidroxietil)anilina	"
10	3-metilsulfonilamino-N:N-di-(β -acetoxietil)anilina	"
	3-(p-toluensulfonilamino)-N:N-di-(β -acetoxietil)anilina	"
	3-metil-N:N-di(β -hidroxietil)anilina	"
	3-metil-N-etil-N-(β -hidroxietil)anilina	"
15	3-acetilamino-N:N-di(β -etoxicarboniletal)anilina	"
	3-acetilamino-N:N-di(β -acetoxietil)-anilina	"
	3-etoxicarbonilamino-N:N-di(β -acetoxietil)anilina	"
20	3-benzoilamino-N:N-di(β -acetoxietil)-anilina	"
	3-cloro-N:N-di(β -hidroxietil)anilina	azul
	2-metoxi-5-metilanilina	"
	N:N-dimetilanilina	azul rojizo
	2:5-dimetoxianilina	azul verdoso
25	3-acetilaminoanilina	azul
	3-ureido-N:N-di(β -acetoxietil)anilina	azul verdoso
	3-formilamino-N:N-di(β -metoxicarboniletal)anilina	"
	3-metil-N:N-di(β -acetoxietil)anilina	azul
30	2-metoxi-5-acetilaminoanilina	azul verdoso

TABLA I (Continuación)

Ejemplo	Componente de copulación	Tonalidad
56	3-acetilamino-N:N-di(<u>n</u> -butil)anilina	azul verdoso
57	3-metil-N:N-dietilanilina	"
58	N-(β -cianoetil)-N-(β -benzoiloxi- etil)anilina	violeta azulada
59	2-etoxi-5-acetilamino-N-(β - <u>n</u> -buto- xicarboniletil)anilina	verde azulado

EJEMPLO 60

En lugar de las 2,1 partes de 3-amino-5-nitro-6-metil-7-azabenz-2:1-isotiazol usado en el ejemplo 2, se emplean 2 partes de 3-amino-5-nitro-7-azabenz-2:1-isotiazol, con lo cual se obtiene un colorante que tinte a los materiales textiles de poliéster aromático con tonalidades verdes azuladas.

En lugar de la 3-acetilamino-N:N-dietilanilina usada como componente de copulación en el ejemplo 60, se usan cantidades equivalentes de 3-metil-N-etil-N-(β -acetoxietil)anilina o de los componentes de copulación indicados en los ejemplos 15, 18, 22, 23, 28, 29, 31, 35 y 54 de la tabla I, con lo cual se obtienen colorantes que tinte a los materiales textiles de poliéster aromático en tonalidades azul verdosa, azul verdosa, azul, azul, azul, azul rojiza, azul rojiza, azul, verde y azul, respectivamente.

Las tablas II y III proporcionan otros ejemplos de colorantes de la invención, obtenidos por diazotación de las aminas indicadas en la segunda columna de las tablas y copulación con los componentes de copulación indicados en la tercera columna de las tablas, usando métodos similares al descrito en el ejemplo 1. La cuarta columna de las tablas muestra las tonalidades obtenidas cuando los colorantes se aplican a materiales tex

tiles de poliésteres aromáticos.

T A B L A II

Ejem- plo	Amina	Componente de copulación	Tonalidad
5	61	3-amino-5-nitro-7-azabenz-2:1-isotiazol	N-fenilmorfolina azul
	62	"	N-fenilpirrolidina "
	63	"	N:N-dietil-p-toluidina verde
10	64	"	1-fenil-3-metil-5-pirazolona naranja
	65	"	N-(β-hidroxi-etil)-1-naftilamina verde azul lado
	66	"	1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona naranja
15	67	"	acetoacetanilida amarillo
	68	"	1-fenil-3-metil-5-amino-pirazol rojo
	69	"	resorcinol naranja
	70	3-amino-5-nitro-6-metil-7-azabenz-2:1-isotiazol	fenol amarillo
20	71	"	β-naftol naranja
	72	"	3-ciano-4-metil-2:6-dihidroxipiridina "
	73	"	N-etildifenilamina azul
	74	"	N-etil-N-ciclohexilamini-na azul ver- doso
25	75	"	N-(β-cianoetil)-1:2:3:4-tetrahidroquinolina azul

T A B L A III

Ejemplo	Amina	Componente de copulación	Tonalidad	
5	76	3-amino-7-azabenz-2:1-isotiazol	N-etil-N-(β -metoxicarbo- niletetil)anilina	violeta
	77	"	2-metoxi-5-acetilamino- N- β -(β' -metoxietoxi- carbonil)etil/anilina	azul
	78	3-amino-4:6-dimetil- 7-azabenz-2:1-isotiazol	N:N-di(β -acetoxietil)- m-toluidina	violeta
10	79	3-amino-5-ciano-6-me- toxi-7-azabenz-2:1- isotiazol	"	violeta azulado
	80	3-amino-5-ciano-6-me- tiltio-7-azabenz-2:1- isotiazol	"	"
	81	3-amino-5-ciano-6-me- tilsulfonil-7-azabenz- 2:1-isotiazol	"	"
15	82	3-amino-5-ciano-7-aza- benz-2:1-isotiazol	"	"
	83	3-amino-4-fenil-5-cia- no-6-cloro-7-azabenz- 2:1-isotiazol	"	"
20	84	3-amino-6-fenil-7-aza- benz-2:1-isotiazol	"	violeta
	85	3-amino-4-metil-6- etilamino-7-azabenz- 2:1-isotiazol	"	"

