



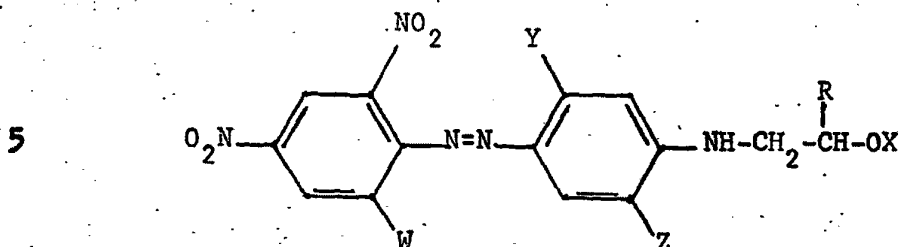
10	ES	11	455650	10	A 1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 4573/76		32 FECHA 5 de febrero de 1976	33 PAIS Inglaterra.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES MONOAZOICOS DISPERSADOS.			
71 SOLICITANTE (S) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1, Inglaterra.			
73 INVENTOR (ES) JOHN HOWARTH MOORE, MALCOLM ROCHE.			
75 TITULAR (ES)			
76 REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.			

15 NOV. 1977

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar colorantes monoazoicos dispersados que son valiosos para colorear materiales textiles sintéticos, y que corresponden a la fórmula:



donde W es hidrógeno, cloro, bromo, nitro o ciano; Y es un grupo acilamino; Z es hidrógeno, alquilo inferior o alcoxilo inferior; R es alquilo inferior; y X es un átomo de hidrógeno o un grupo acilo.

10 A través de toda esta memoria las expresiones "alquilo inferior" y "alcoxilo inferior" se usan para denotar radicales alquilo y alcoxilo respectivamente que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

15 Los grupos acilamino representados por Y son de preferencia los de fórmula -NHCOT¹ y -NH₂SO₂T² donde T¹ es hidrógeno, fenilo, amino, alquilamino inferior o de preferencia alquilo inferior y T² es alquilo inferior.

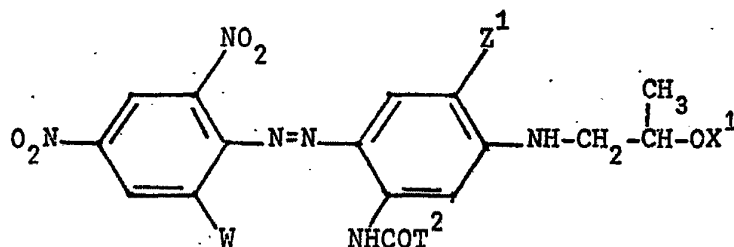
20 El grupo acilo representado por X es de preferencia el de fórmula -COT³ donde T³ es fenilo o de preferencia alquilo inferior.

Como ejemplos de alquilo inferior representados por Z, R, T¹, T² y T³ pueden mencionarse n-butilo, n-propilo, etilo y, principalmente, metilo. Como ejemplos de alcoxilo inferior representados por Z pueden mencionarse etoxilo y, principalmente, metoxilo.

25 Como ejemplos de alquilamino inferior representados por T¹ pueden

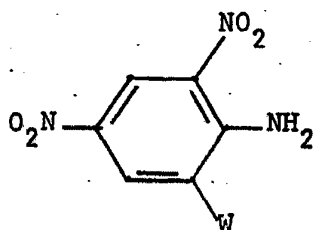
mencionarse metilamino y etilamino.

Una clase preferida de los colorantes de la invención comprende los colorantes de fórmula:

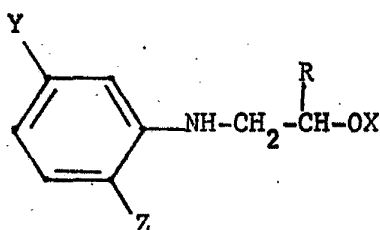


10 donde W y T² tienen los significados indicados, Z¹ es alcoxilo inferior, y X¹ es hidrógeno o especialmente -COT². De preferencia W es cloro o bromo.

De acuerdo con la característica de la invención se provee un procedimiento para la preparación de dichos colorantes que comprende diazotaruna amina de fórmula:



20 y copular el compuesto diazoico resultante con un componente de copulación de fórmula:



donde W, R, X, Y y Z tienen los significados antes indicados.

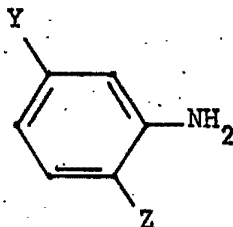
El procedimiento de la invención puede llevarse convenientemente a cabo, por ejemplo, agregando la amina a la solución de ácido nitrosilsulfúrico, destruyendo si es necesario cualquier

30

ácido nitroso residual presente por adición de ácido sulfámico, agregando a la solución resultante o suspensión del compuesto diazoico a una solución del componente de copulación en agua que contiene un ácido y/o un líquido orgánico soluble en agua tal como acetona, si es necesario ajustar el pH de la mezcla de modo de facilitar la copulación, y aislar el colorante resultante de manera convencional.

Dichas aminas son 2:4-dinitroanilina y 2:4-dinitro-6-(cloro-, bromo-, ciano- o nitro-)anilina.

Dichos componentes de copulación pueden obtenerse en sí mismo por ejemplo condensando un óxido de alquileo con el compuesto apropiado de fórmula:



para dar el componente de copulación correspondiente donde X es un átomo de hidrógeno, y dichos componentes de copulación pueden convertirse a los componentes de copulación donde X es un grupo acilo por tratamiento con un agente acilante.

Como ejemplos específicos de dichos componentes de copulación pueden mencionarse 2-metoxi-5-acetilamino-N-(beta-hidroxi-n-propil)anilina, 3-propionilamino-N-(beta-hidroxi-n-propil)anilina y 2-metoxi-5-acetilamino-N-(beta-acetoxi-n-propil)anilina.

Los colorantes monoazoicos dispersados de la invención donde X es un grupo acilo pueden obtenerse también tratando los colorantes correspondientes donde X es un átomo de hidrógeno con un agente acilante. Esta reacción se lleva de preferencia a cabo en presencia de un líquido orgánico básico tal como piridina, ais-

lándose el colorante acilado resultante vertiendo la mezcla de reacción en agua y separando por filtración el sólido precipitado.

5 Como ejemplos de agentes acilantes pueden mencionarse cloruro de acetilo, anhídrido acético y anhídrido propiónico.

10 Los colorantes monoazoicos dispersados de la invención en forma de dispersiones acuosas son valiosos para colorear materiales textiles sintéticos, tal como acetato de celulosa, nylon y especialmente materiales textiles de poliéster aromático, procedimientos de teñido, estampado o impresión usando las condiciones y otros aditivos que se emplean convencionalmente para colorear tales materiales textiles sintéticos. Al concluir tales procedimientos el material textil coloreado se enjuaga con agua y de preferencia se le aplican tratamiento de clarificación para
15 eliminar el colorante suelto de la superficie del material textil. Este tratamiento de clarificación puede llevarse a cabo de manera convencional sumergiendo el material textil coloreado en una solución alcalina acuosa caliente de hidrosulfito de sodio.

20 Cuando se aplica de este modo materiales textiles sintéticos se obtienen coloraciones de azul a azul marino que tienen desde muy buena a excelente firmeza a los ensayos aplicados convencionalmente a los materiales textiles sintéticos coloreados. Dichos colorantes son particularmente valiosos para colorear materiales textiles de poliéster aromático ya que tienen buenas propiedades de teñido con respecto a la afinidad y estructura en tales materiales textiles de modo que pueden obtenerse fácilmente pronunciadas profundidades de matiz. Las coloraciones resultantes tienen desde muy buena a excelente firmeza a la luz, a los tratamientos en húmedo incluyendo transpiración, y a los tratamientos
25 por calor en seco.
30

Los colorantes de la invención pueden utilizarse también para la coloración en masa de poliésteres aromáticos, o pueden aplicarse a materiales textiles sintéticos mediante el procedimiento de impresión por transferencia de color opcionalmente en vacío o bajo condiciones de humedad.

La invención se ilustra pero no se limita mediante los siguientes ejemplos en los que las partes y porcentajes se dan en peso.

Ejemplo 1

Se agregan 26,2 partes de 2:4-dinitro-6-bromoanilina a una solución de ácido nitrosil sulfúrico (que ha sido preparado disolviendo 7,0 partes de nitrito de sodio en 130 partes de monohidrato de ácido sulfúrico y 4 partes de agua a 70°C) a 25°C, y la mezcla resultante se agita durante 1 hora. La solución resultante del compuesto diazoico se agrega luego a una solución de 23,8 partes de 2-metoxi-5-acetilamino-N-(beta-hidroxi-n-propil)anilina en una mezcla de 200 partes de agua y 5 partes de una solución acuosa concentrada de ácido clorhídrico que ha sido enfriada a 0°C por adición de hielo. Se agrega acetato de sodio hasta que el pH de la mezcla es de 5, y se agita la mezcla durante 30 minutos a 5°C. El colorante precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca.

El colorante se dispersa en un medio acuoso y la dispersión resultante se incorpora a una pasta de impresión que se aplica a un material textil de polietilen tereftalato de manera convencional. Se obtiene un estampado azul que tiene excelente firmeza a la luz, a los tratamientos en húmedo, a la transpiración y a los tratamientos de calor en seco.

La 2-metoxi-5-acetilamino-N-(beta-hidroxi-n-propil)anilina usada en el ejemplo anterior se obtiene agitando una mezcla de

18 partes de 2-metoxi-5-acetilaminoanilina, 10,4 partes de óxido de propileno y 250 partes de metanol durante 8 horas a ebullición, y eliminando luego el metanol por evaporación.

Ejemplo 2

5 En lugar de 23,8 partes de 2-metoxi-5-acetilamino-N-(beta-hidroxi-n-propil)anilina usada en el ejemplo 1 se usan cantidades equivalentes de:

- a) 2-metoxi-5-acetilamino-N-(beta-acetoxi-n-propil)anilina,
- b) 2-metoxi-5-acetilamino-N-(beta-propioniloxi-n-propil)anilina,

10

y

c) 2-metoxi-5-acetilamino-N-(beta-n-butiriloxi-n-propil)anilina con lo cual se obtienen colorantes similares que tiñen poliéster desde un baño acuoso en tonalidades azul marino.

15

Los componentes de copulación usados en este ejemplo se obtienen tratando 2-metoxi-5-acetilamino-N-(beta-hidroxi-n-propil)anilina con anhídrido acético, anhídrido propiónico y anhídrido n-butírico respectivamente, en presencia de cloruro de hidrógeno.

Ejemplo 3

20

Una mezcla de 5,6 partes del colorante del ejemplo 1, 1,4 partes de anhídrido propiónico y 120 partes de piridina se agitan durante 2 horas a $45^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Se vierte la mezcla en 600 partes de agua, y se separa por filtración el colorante precipitado lavado con agua y secado.

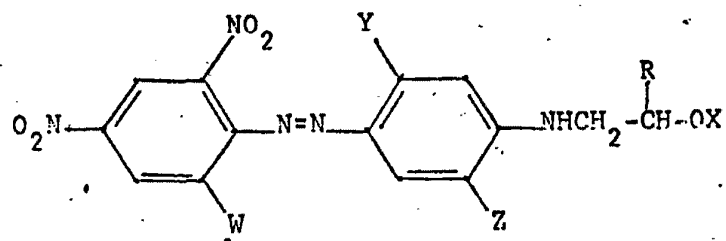
25

El colorante resultante es 2-acetilamino-4- \bar{N} -(beta-propioniloxi-n-propil)amino $\bar{7}$ -5-metoxi-2'-bromo-4':6'-dinitroazobenceno.

Cuando se dispersan en un medio acuoso los colorantes tiñen los materiales textiles de poliéster aromático en tonalidades de azul marino de excelentes propiedades de firmeza.

30

Ejemplos adicionales de los colorantes de fórmula:



en la que W, Y, Z, R y X tienen los significados previamente definidos, se indican en la siguiente Tabla 1. La columna final da el matiz cuando se tiñe con poliéster. Todos estos ejemplos se preparan mediante el método descrito en los ejemplos 1 y 2.

5

No.	W	Y	Z	R	X	Matiz
4	H	NHCOCH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	azul-rojizo
5	H	NHCOCH ₃	OCH ₃	CH ₃	COCH ₃	azul-violeta
6	Cl	NHCOCH ₃	OCH ₃	CH ₃	COCH ₃	azul-marino
7	Br	NHCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	COCH ₃	"
8	Cl	NHCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	COCH ₃	"
9	Br	NHCOCC ₂ H ₅	OCH ₃	CH ₃	COCH ₃	"
10	Br	NHCOCC ₃ H ₇	OCH ₃	CH ₃	COCH ₃	"
11	Cl	NHCOPh	OCH ₃	CH ₃	COCH ₃	"
12	Cl	NHCOCH ₃	OCH ₃	CH ₃	COPh	"
13	Br	SO ₂ C ₂ H ₅	OCH ₃	CH ₃	COC ₂ H ₅	"
14	Br	NHCONH ₂	OCH ₃	CH ₃	COC ₂ H ₅	"
15	Br	NHCONHCH ₃	OCH ₃	CH ₃	COCH ₃	"
16	Br	NHCOCH ₃	H	CH ₃	COCH ₃	violeta
17	Br	NHCOCH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	COCH ₃	azul-marino
18	Cl	NHCOCH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	COCH ₃	"
19	Br	NHCOCH ₃	Cl ₃	CH ₃	COCH ₃	azul-violeta

25

No.	W	Y	Z	R	X	Matiz
20	Cl	NHCOOC ₂ H ₅	OCH ₃	CH ₃	COC ₂ H ₅	azul-marino
21	Cl	NHCOOC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	CH ₃	COC ₂ H ₅	"
22	Br	NHCOOC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	CH ₃	COC ₂ H ₅	"
23	Cl	NHCOCH ₃	OCH ₃	CH ₃	COC ₂ H ₅	"
24	Cl	NHCOCH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	COC ₂ H ₅	"
25	Br	NHCOCH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	COC ₂ H ₅	"
26	Br	NHCOOC ₂ H ₅	OCH ₃	CH ₃	COC ₂ H ₅	"
27	Cl	NHCOOC ₂ H ₅	OCH ₃	CH ₃	COC ₂ H ₅	"
28	Cl	NHCOOC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	CH ₃	COC ₂ H ₅	"
29	Br	NHCOOC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	CH ₃	COC ₂ H ₅	"
30	Br	NHCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	COC ₂ H ₅	"
31	Cl	NHCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	COC ₂ H ₅	"
32	Cl	NHCOOC ₂ H ₅	OCH ₃	C ₂ H ₅	COCH ₃	"
33	Br	NHCOOC ₂ H ₅	OCH ₃	C ₂ H ₅	COCH ₃	"
34	Cl	NHCOCH ₃	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COCH ₃	"
35	Cl	NHCOCH ₃	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COC ₂ H ₅	"
36	Cl	NHCOOC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COCH ₃	"

Ejemplo 37

15,6 partes de 2-ciano-4,6-dinitroanilina se agregan a una solución de ácido nitrosil sulfúrico (que se ha preparado disolviendo 5,7 partes de nitrito de sodio en 110 partes de ácido sulfúrico al 98% a 70°C) a -10 a -5°C y se agita la mezcla resultante durante 3 horas. La solución resultante se agrega luego a una solución de 17,25 partes de 3-(beta-hidroxibutilamino)-4-metil-

acetanilida en una mezcla de 200 partes de agua y 5 partes de una solución acuosa concentrada de ácido clorhídrico que se mantiene a 0 a 5°C por adición de hielo. Se agrega luego acetato de sodio hasta que el pH de la mezcla es de 4 y el colorante precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca.

Los colorantes dispersados en un medio acuoso y la dispersión resultante se usa para teñir material textil de tereftalato de polietileno desde un baño de teñido a 130°C. El tinte azul-verdoso resultante tiene excelente fijeza a la luz, a los tratamientos de humedad, a la transpiración y al calor en seco.

Ejemplo 38

Una mezcla de 3 partes del colorante del ejemplo 1, 4 partes de anhídrido acético y 100 partes de piridina se agitan durante 3 horas a 45°C. Se vierte luego la mezcla en 500 partes de agua enfriada con hielo y se separa por filtración el colorante precipitado, se lava con agua y se seca.

Cuando se dispersa en un medio acuoso el colorante tiñe los materiales textiles de poliéster aromático en tonalidades azules que tienen excelentes propiedades de firmeza.

Ejemplos 39 a 53

En la siguiente Tabla 2, en la que los encabezamientos de la columna W, Y, Z, R y X tienen los significados previamente definidos con referencia a la fórmula que precede inmediatamente a la Tabla 1, el ejemplo 39 se preparó por el método descrito en el ejemplo 37 y los ejemplos 40 a 53 se prepararon por el método descrito en el ejemplo 38, es decir por acilación del colorante correspondiente en el que X=H. La columna final da la tonalidad cuando se tiñe sobre poliéster.

TABLA 2

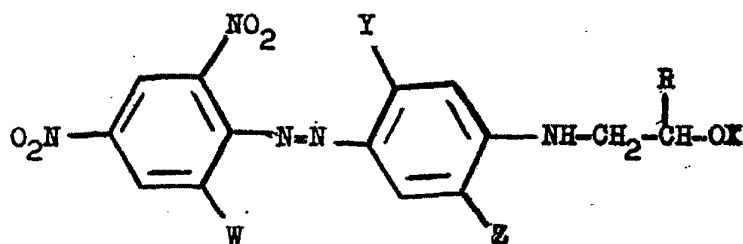
No.	W	Y	Z	R	X	Matriz
39	CN	NHCOCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	azul-verdoso
40	CN	NHCOCH ₃	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	azul
41	CN	NHCOCH ₃	CH ₃	CH ₃	COC ₂ H ₅	"
42	CN	NHCOCH ₃	CH ₃	CH ₃	COC ₃ H ₇	"
43	CN	NHCOC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	"
44	CN	NHCOCH ₃	CH ₃	CH ₃	COC ₂ H ₅	"
45	CN	NHCOCH ₃	CH ₃	CH ₃	COC ₃ H ₇	"
46	CN	NHCOCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCOC ₂ H ₅	azul-verdoso
47	CN	NHCOCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCOCH ₃	"
48	CN	NHCOCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCOCH ₃	"
49	CN	NHCOCH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OCOCH ₃	"
50	CN	NHCOC ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	OCOCH ₃	"
51	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCOCH ₃	"
52	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCOC ₂ H ₅	"
53	NO ₂	NHCOCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCOCH ₃	"

20

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

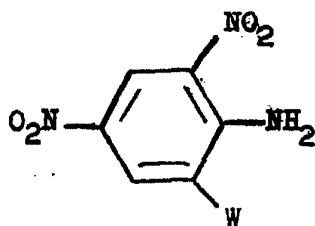
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar colorantes monoazoicos dispersados, de la fórmula:

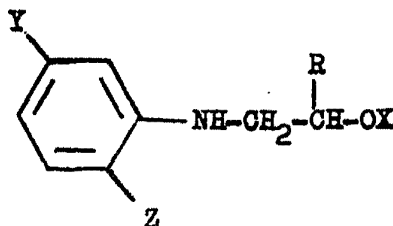


5 donde W es hidrógeno, cloro, nitro o ciano; Y es un grupo acilamino; Z es hidrógeno, laquilo inferior o alcóxilo inferior; R es alquilo inferior; y X es un átomo de hidrógeno o un grupo acilo; caracterizado porque comprende diazotar una amina de fórmula:

10



y copular el compuesto diazoico resultante con un componente de copulación de fórmula:



donde W, R, X, Y y Z tienen los significados indicados antes.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para preparar colorantes monoazoicos de la fórmula antes indicada, en donde X es un grupo acilo, se trata el colorante correspondiente, donde X es un átomo de hidrógeno, con un agente acilante.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un líquido orgánico.

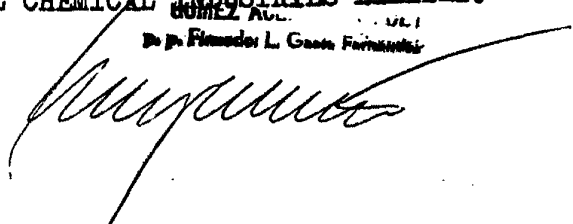
4. Procedimiento para preparar colorantes monoazoicos dispersados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

- 4 FEB. 1977

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.
SOMERSET, ENGLAND.
By *p. F. Gomez L. Garcia Fernandez*



15