

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO <b>456693</b>	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION	

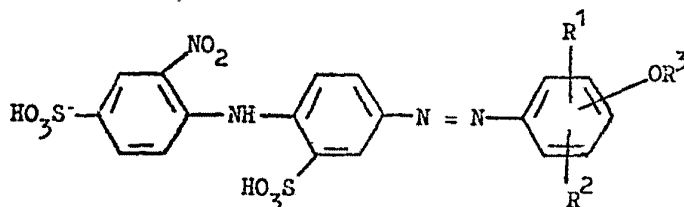
**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO			32 FECHA			33 PAIS		
9514/76			10 de marzo de 1976			Inglaterra		
37 FECHA DE PUBLICIDAD			38 CLASIFICACION INTERNACIONAL			39 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
			COAB					
34 TITULO DE LA INVENCION								
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES MONOAZOICOS.								
37 SOLICITANTE (ES)								
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE								
Imperial Chemical House, Millbank, Londres S.W.1. Inglaterra								
38 INVENTOR (ES)								
DENIS ROBERT ANNESLEY RIDYARD, MICHAEL YELLAND.								
39 TITULAR (ES)								
40 REPRESENTANTE								
GOMEZ ACEBO.								

24 NOV. 1977

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar colorantes monoazoicos útiles para su aplicación a materiales textiles.

Según la invención, se proporcionan colorantes monoazoicos solubles en agua que, en forma de los ácidos libres, tienen la fórmula:



en la que cada R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo y R<sup>3</sup> representa hidrógeno, alquilo inferior, acilo, alcóxicarbonilo, cicloalcóxicarbonilo, arilóxicarbonilo o arilsulfonilo, estando el grupo -OR<sup>3</sup> en la posición 2 ó 4 con respecto al grupo azo.

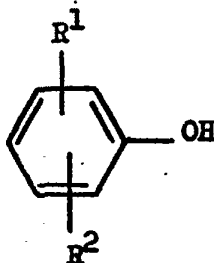
Se hace mención particular de aquellos colorantes en donde R<sup>3</sup> es hidrógeno, alquilo inferior, acilo, alcóxicarbonilo, cicloalcóxicarbonilo o arilóxicarbonilo.

Los átomos de halógeno que pueden estar representados por R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> incluyen átomos de cloro y de bromo. Grupos alquilo que pueden estar representados por R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, incluyen grupos alquilo inferior que, para los fines de esta invención, se definen como teniendo de 1 a 10 átomos de carbono. Grupos cicloalquilo que pueden estar representados por R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> incluyen cicloexilo; y grupos arilo que pueden estar también representados por R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> incluyen fenilo. Grupos acilo que pueden estar representados por R<sup>3</sup> incluyen acetilo y benzoilo. Grupos alcóxicarbonilo, cicloalcóxicarbonilo y arilóxicarbonilo que pueden estar representados por R<sup>3</sup> incluyen metóxicarbonilo, etóxicarbonilo, ciclohexilóxicarbonilo, metilciclohexilóxicarbo-

nilo y feniloxycarbonilo.

Grupos aril sulfonilo que pueden estar representados por  $R^3$  incluyen bencenosulfonilo y p-toluenesulfonilo.

5 El procedimiento de la invención para preparar dichos colorantes, comprende copular el ácido 2-nitro-4'-amino difenilamina-2',4-disulfónico diazotado con un fenol de fórmula:



10 en la que  $R^1$  y  $R^2$  se definen como anteriormente y, cuando sea necesario, se convierte el grupo hidroxilo a un grupo alcoxi inferior, aciloxi, alcexicarboniloxi, cicloalcoxycarboniloxi e ariloxycarboniloxi por un método conocido.

15 El ácido 2-nitro-4'-aminodifenilamina-2',4-disulfónico utilizado en la producción de los citados colorantes, se puede preparar sulfonando ácido 2-nitro-4'-aminodifenilamina-4-sulfónico.

20 Ejemplos de fenoles que pueden emplearse en la producción de los citados colorantes, incluyen: fenol, o-, m- y p-cresoles, o-, m- y p-clorofenoles, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- y 3,5-dimetilfenoles, 4-t-butilfenol, 6-cloro-3-metilfenol, 4-ciclohexilfenol y 4-hidroxidifenilo.

25 La reacción que conduce a la formación de los colorantes de la invención puede efectuarse utilizando condiciones que ya han sido descritas totalmente en la técnica anterior. Similarmente, los colorantes se pueden aislar por métodos conocidos y, como en el caso de otros colorantes que contienen grupos

ácido sulfónico, con frecuencia es conveniente aislar y utilizar los colorantes en forma de sus sales solubles en agua, particularmente sus sales de metales alcalino o de amonio y especialmente las sales sódicas. Debe entenderse que la invención se relaciona tanto con los ácidos libres como con sus sales.

Los colorantes de la invención son particularmente adecuados para aplicarse a materiales textiles de poliamidas sintéticas, por ejemplo nylon 66, nylon 6 y nylon 11, utilizando cualquiera de los métodos generales conocidos para la aplicación de colorantes ácidos a tales materiales. Los colorantes proporcionan tonalidades amarille rojizas que tienen un alto grado de solidez a los tratamientos en húmedo y a la luz. Son especialmente adecuados para el teñido de nylons de teñido diferencial sobre los cuales exhiben un elevado contraste. En el comercio pueden encontrarse varios tipos de nylons de teñido diferencial. Estos incluyen nylons hechos variando la proporción de grupos amino terminales, nylons que contienen diversos aditivos poliméricos que aumentan o reducen la afinidad de la fibra para los colorantes ácidos y nylons teñibles básicamente.

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

Ejemplo 1

Se disuelven 3,69 partes de ácido 2-nitro-4'-aminodifenilamina-2', 4-disulfónico en 100 partes de agua conteniendo una parte de solución de hidróxido sódico al 32%. Se añaden a la solución 0,70 partes de nitrito sódico y la solución se añade gota a gota a una mezcla de 100 partes de agua y 3 partes de ácido clorhídrico al 35,5%, a 20-25°C. La mezcla se agita a 20-25°C durante 2 horas y el exceso de ácido nítrico se des-

truye por adición de ácido sulfámico. La suspensión de sal de diazonio se añade entonces gota a gota a una solución de 1,87 partes de 4-hidroxi-difenilo en 50 partes de acetona. El pH de la mezcla se eleva a 8,5 por adición de una solución al 8% de hidróxido sódico y la mezcla de copulación se agita a 20-25°C hasta que se termina dicha copulación. El producto precipitado se filtra y se seca. El producto tiñe a las fibras de poliamida en tonalidades amarillo rojizas brillantes con buenas propiedades de solidez, mostrando una excelente distribución cuando se aplica a mezclas de alfombras de poliamida de teñido diferencial.

Quando se utiliza el ácido 2-nitro-4'-aminodifenilamina-3',4-disulfónico isomérico en lugar del ácido 2-nitro-4'-amino-2',4-disulfónico en el ejemplo anterior, se obtiene un rendimiento mucho menor de colorante.

#### Ejemplo 2

Se añaden 20 partes de sulfato de dietilo a una solución de 5 partes del colorante hidroxilado preparado en el ejemplo 1 en 200 partes de agua y 10 partes de solución de hidróxido sódico al 36% y la mezcla se agita y calienta a reflujo durante 2 horas. La mezcla de reacción se enfría a 20°C, se añade cloruro sódico a una concentración de 10% y el colorante precipitado se filtra, se lava con solución de salmuera al 5% y se seca. El producto tiñe a las fibras de poliamida en tonalidades amarillo rojizas brillantes con buenas propiedades de solidez, exhibiendo un elevado contraste cuando se aplica a nylon de teñido diferencial.

#### Ejemplo 3

Una solución de 5 partes del colorante hidroxilado, preparado como en el ejemplo 1, en 100 partes de agua y 3 partes

de solución de hidróxido sodico al 36%, se agita a 80°C. Se añaden 4 partes de cloruro de p-toluenosulfonilo y la mezcla se agita a 80°C durante 2 horas más antes de enfriar a 20°C. Se añade cloruro sódico a una concentración de 10% y el colorante precipitado; se filtra, se lava con solución de salmuera al 5% y se seca. Cuando se aplica a fibras de poliamida, a partir de un baño débilmente ácido, se obtiene una tonalidad amarillo rojiza que exhibe buena solidez a los tratamientos en húmedo y a la luz.

Ejemplo 4

En 100 partes de agua, a 40°C, se disuelven 5 partes del colorante hidroxilado preparado como en el ejemplo 1. Se añaden gota a gota, en un periodo de 15 minutos, 10 partes de cloroformato de etilo, manteniendo el pH en 7,5-8, por adición de solución de hidróxido sódico. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas más a 40°C, manteniendo el pH en 7,5-8 por adición de hidróxido sódico según sea necesario. Se añade cloruro sódico a una concentración de 10% y el producto precipitado se filtra, se lava con solución de salmuera al 5% y se seca.

Cuando se aplica a nylon de teñido diferencial, a partir de un baño neutro a ligeramente ácido, se obtienen teñidos de color amarillo rojizo de elevado contraste que exhiben buena solidez a los tratamientos en húmedo y a la luz.

Se pueden obtener otros ejemplos de colorantes de la invención diazotando ácido 2-nitro-4'-aminodifenilamina-2', 4-disulfónico como se ha descrito en el ejemplo 1 y copulando la sal de diazonio resultante, bajo condiciones alcalinas, con fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2,5-dimetilfenol, 4-terc-butilfenol, 4-terc-amilfenol, 2-clorofenol, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol ó 2,6-dimetilfenol. Cuando los colorantes se aplican a nylon de teñido diferencial, se obtienen teñidos de alto

contraste.

La siguiente tabla ofrece otros ejemplos de colorante de la invención que pueden obtenerse diazotando ácido 2-nitro-4'-amino-2',4-disulfónico y copulando la sal de diazonio resultante, bajo condiciones alcalinas, con el compuesto fenólico indicado en la segunda columna, seguido por reacción con el agente alquilante o acilante indicado en la tercera columna. Los colorantes proporcionan teñidos de elevado contraste sobre nylon de teñido diferencial.

10

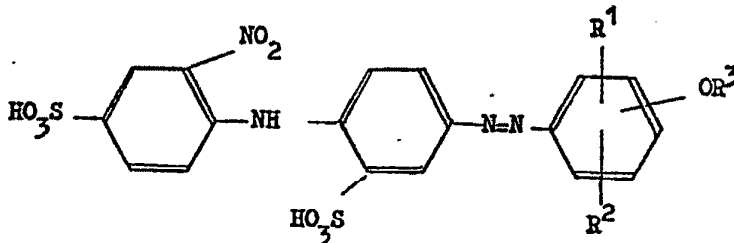
I	II	III
5	fenol	sulfato de dimetilo
6	p-cresol	" " "
15	2,6-dimetilfenol	" " "
8	o-cresol	anhídrido acético
9	m-cresol	" "
10	2-metoxifenol	" "
11	4- <u>terc</u> -butilfenol	" "
20	fenol	cloruro de benzoilo
13	o-cresol	cloruro de bencenosulfonilo
14	2,5-dimetilfenol	clorformato de butilo
15	fenol	cloroformato de ciclohexilo
16	e-cresol	clororformato de metilciclohe-
25	m-cresol	(xilo cloroformato de fenilo

30

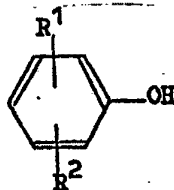
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la maera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES:

1.- Procedimiento para preparar colorantes mono-  
azoicos, que en forma del ácido libre tienen la fórmula:



5 en la que cada  $R^1$  y  $R^2$ , independientemente, representan hidró-  
geno, halógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo y  $R^3$  representa  
hidrógeno, alquilo inferior, acilo, alcóxicarbonilo, ciclo-  
alcóxicarbonilo, arilóxicarbonilo o arilsulfonilo, estando el  
grupo  $-OR^3$  en la posición 2 ó 4 con respecto al grupo azo;  
10 caracterizado porque copular ácido 2-nitro-4'-aminodifenil-  
amina-2',4'-disulfónico diazotado con un fenol de fórmula:



15 en la que  $R^1$  y  $R^2$  se definen como anteriormente y, cuando sea  
necesario, se convierte el grupo hidroxilo a alcóxi inferior,  
alcóxi, alcóxicarbonilo, cicloalcóxicarbonilo o arilóxi-  
carbonilo.

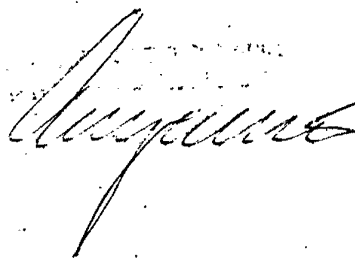
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
terizado porque el fenol es 4-hidroxidifenilo.

20 3.- Procedimiento para preparar colorantes mono-  
azoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la pre-  
sente Memoria.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

A handwritten signature in cursive script, likely belonging to a representative of Imperial Chemical Industries Limited, is written over the typed name of the company.