

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

CONCERN

ES
A1

NUMERO	-459.246
FECHA DE PRESENTACION	28-5-77

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 22283/76	28 de mayo de 1.976	INGLATERRA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B	48 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES AZOICOS

71 SOLICITANTE (S)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres S.W.1., Inglaterra.

72 INVENTOR (ES)
PETER MICHAEL QUAN, PETER JOHN DUGGAN.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. Jose Miguel Gómez-Acebo y Pombo

La presente invención se relaciona con un procedimiento químico y más particularmente con un procedimiento mejorado para la producción de colorantes azoicos que contienen grupos ciano y con el uso de este procedimiento en la coloración de materiales textiles.

5

Se conoce la producción de ciertos colorantes azoicos que contienen grupos ciano haciendo reaccionar el equivalente colorante halógeno con cianuro cuproso en un medio solvente. También se ha propuesto en la patente británica Nº 1387728 realizar esta reacción a partir del colorante bromo en suspensión acuosa. Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo en suspensión acuosa el reemplazo del átomo de bromo por el grupo ciano tiende a ser lento de manera que en la mayoría de los casos la reacción necesita ser llevada a cabo a temperaturas en exceso de 110º C. bajo presión superatmosférica con obvias desventajas operativas acompañantes. Un método para solucionar este problema ha sido dado a conocer en la patente británica Nº 1412922 que involucra la adición de una base orgánica, especialmente piridina, a la suspensión acuosa. Sin embargo, este método tiene la desventaja de que puede provocar degradación de los colorantes sensibles a álcali, por ejemplo aquellos que tienen grupos éster hidrolizables, que son parcialmente hidrolizados bajo las condiciones del procedimiento. Además, el elevado uso de base orgánica requerido, típicamente, para piridina, de 70 a 100% del peso del colorante, introduce incomodidades y peligros ambientales.

10

15

20

25

30

De acuerdo con la presente invención se provee un procedimiento para la producción de colorantes azoicos de la fórmula



5 en donde A es un radical aromático, B es un radical p-amino-
fenilo N-sustituído y D es un radical ciano orto con respec-
to al grupo azoico, que comprende hacer reaccionar un colo-
rante azoico de la misma fórmula excepto que D es un átomo
de iodo, bromo o cloro, en presencia de un catalizador de
transferencia de fase (como se define más adelante aquí) con
10 cianuro cuproso o con otro cianuro metálico en presencia de
un compuesto de cobre.

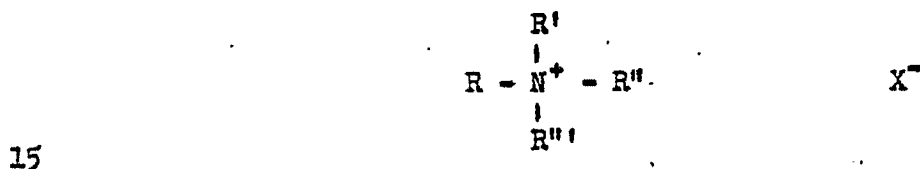
Si bien puede utilizarse con ventaja un cataliza-
dor de transferencia de fase cuando el procedimiento se lle-
va a cabo en un solvente orgánico, la presente invención es
de particular valor para la producción de estos colorantes
15 azoicos en medio acuoso especialmente cuando los colorantes
están libres de grupos solubilizantes en agua. En este últi-
mo caso la reacción tiene lugar con los colorantes manteni-
dos en suspensión acuosa. La reacción tiene lugar normalmen-
te a la ebullición y a veces a temperaturas más bajas obvian-
do de este modo el uso del equipo de presión hasta ahora em-
20 pleado.

Por la expresión "catalizador de transferencia de
fase" quiere significarse una substancia que estando por lo
menos parcialmente presente en o "humedecida" por una prime-
ra fase (generalmente orgánica), promueve la reacción trans-
25 firiendo un reaccionante desde una segunda fase (generalmen-
te acuosa) a la primera fase donde sufre una reacción libe-
rando de este modo el catalizador de transferencia de fase
para reutilización en la transferencia de reaccionante adi-
cional.
30

Los catalizadores de transferencia de fase son reseñados por E.V. Dehmlow en *Angewante Chemie (International Edition)* Vol. 13, Nº 3, 1974, pág. 170.

5 Otras reseñas son por Jozef Dockx en *Synthesis* 1973 en págs. 441-456, y por C. M. Starks en *Journal of the American Chemical Society* 93:1 Enero 13, 1971 en págs. 195 - 199.

10 Apropiadamente el catalizador de transferencia de fase es una sal de amonio cuaternario que puede ser de la fórmula general:



20 en donde R, R', R'' y R''', que pueden ser iguales o diferentes, son grupos alquilo, hidroxialquilo, arilo, aralquilo, por ejemplo bencilo o cicloalqueno, o alternativamente dos de estos pueden juntamente formar un sistema de anillo que contiene 5-7 átomos de carbono. El átomo de nitrógeno positivamente cargado puede ser parte de un sistema aromático, como por ejemplo, en bromuro de cetil piridinio. X⁻ es un anión. Convenientemente es un halógeno, un bisulfato o un

25 medio-sulfato o un tercer ión de fosfato. Además, también pueden utilizarse sales cuaternarias dobles o multifuncionales en donde la fórmula (RR'R''R''')⁺X⁻ se repite una pluralidad de veces. En tales sales los átomos de nitrógeno están unidos mediante un grupo aralquilo o grupos alquilo

30 de cadena larga que contienen más de 10 átomos de carbono.

Esencialmente un catalizador de transferencia de fase de este tipo es una especie catiónica que contiene grupos orgánicos voluminosos para hacerlo soluble en medios orgánicos, en donde cuando se disuelve en un medio orgánico aumentan por virtud de su carga positiva la solubilidad en el medio orgánico de especies aniónicas requeridas para reacción en el mismo.

La geometría molecular de la porción molecular de amonio cuaternario no es de importancia primordial, pero para proporcionar solubilidad preferencial en la fase orgánica en lugar de la fase acuosa se prefiere que el número total de átomos de carbono por átomo positivamente cargado en la molécula sea mayor de 10, y hay poca ventaja si el número es superior a 70. Se prefiere especialmente que el número esté entre 16 y 40. La naturaleza del anión, siempre que sea inerte, no es importante.

Si bien sorprendentemente el catalizador de transferencia de fase acelera la reacción de la presente invención cuando se lleva a cabo en solventes orgánicos, es particularmente eficaz cuando el medio de reacción es mayormente acuoso.

La sal de amonio cuaternario puede prepararse in situ, por ejemplo incluyendo en la mezcla de reacción una amina terciaria, tal como piridina o trietilamina, junto con un agente alquilante tal como cloruro de cencilo o sulfato de dietilo.

Como ejemplos de sales de amonio cuaternario pueden mencionarse bromuro de cetil trimetil amonio, cloruro de dicetildimetil amonio, bromuro de octil tributil amonio, bromuro de tetrabutyl amonio, cloruro de trioctil metil amo-

nic, cloruro de bencil dimetil lauril amonio, cloruro de bencil tri-n-butilamonio, cloruro de dilauril dimetil amonio, sulfato de tetrabutyl amonio y cloruro de dieicosil dimetil amonio.

5 También pueden utilizarse sales de fosfonio cuaternario de fórmula similar a las sales de amonio cuaternario precedentes, con el átomo N reemplazado por P. Un ejemplo es bromuro de cetil tripropil fosfonio.

10 Otros catalizadores de transferencia de fase que pueden utilizarse son, por ejemplo, éteres de corona (polímeros macrocíclicos) que son descritos en "Journal of the American Chemical Society; 89, 7017 (1967)" por C. J. Pederson.

15 Cuando el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en medio acuoso puede ser ventajoso agregar un solvente inmiscible en agua, por ejemplo, tolueno, xileno, clorobenceno, *o*-nitrotolueno, octanol, alcohol bencílico, metil isobutil cetona, acetato de etilo, benzoato de etilo, ciclohexanol o ciclohexanona. Son particularmente
20 útiles anisol, acetofenona y nitrobenceno. El solvente no necesita estar presente en cantidad suficiente para disolver completamente el colorante pero solamente en cantidad catalítica que sirve para "ablandar" o disminuir el punto de fusión del colorante. Luego de reacción el solvente puede separarse de la suspensión acuosa por, por ejemplo, destilación por vapor y dejarse separar del destilado para
25 reutilización.

 La inclusión de un solvente inmiscible en agua a menudo aumenta el régimen de reacción.

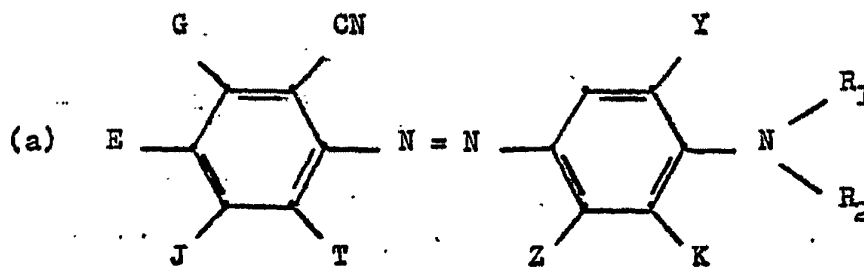
30 Un radical aromático A puede ser cualquier radical

tal incluyendo radicales heteroaromáticos.

De particular interés son colorantes azoicos donde A es un radical fenilo sustituido. Por el procedimiento de la presente invención también es útil donde A es, por ejemplo, un radical benzisotiazolil-1,2 ó -2,1, un radical naftilo o quinolilo.

Colorantes que pueden prepararse convenientemente mediante el procedimiento de la presente invención tienen una de las siguientes fórmulas:

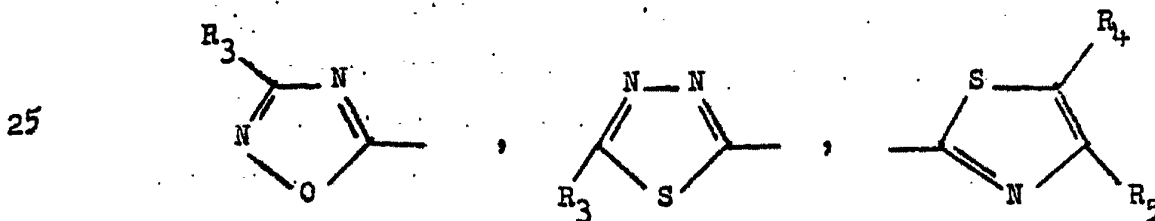
10



15

en donde T es hidrógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior, ciano, halógeno, nitro, alquilsulfonilo inferior, alquilsulfonamido inferior o un radical de la fórmula:

20

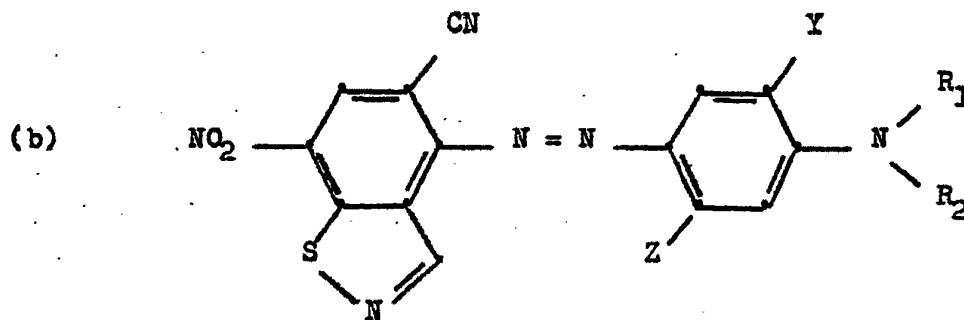


30

E es hidrógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior, alquilo

llo de benceno que puede llevar substituyentes alquilo inferior o alcoxi inferior.

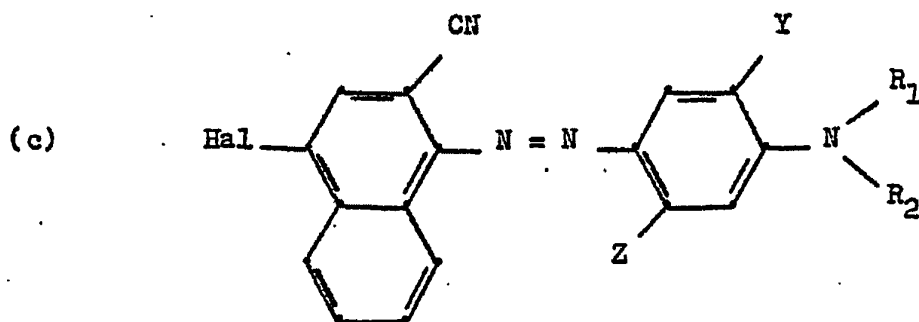
5



10

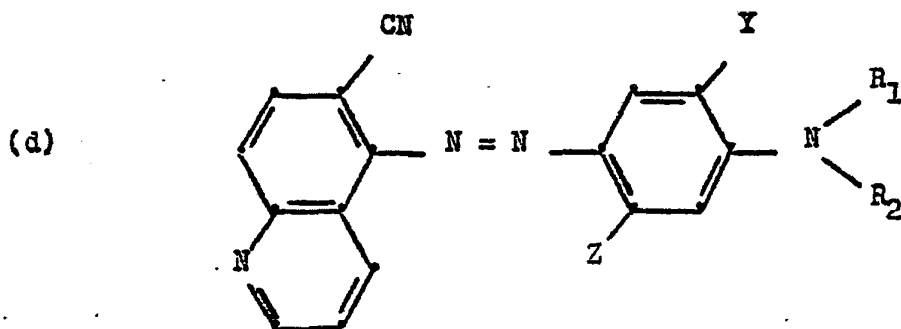
en donde Y, Z, R₁ y R₂ tienen los significados definidos anteriormente aquí;

15



20

en donde Hal es halógeno e Y, Z, R₁ y R₂ tienen los significados definidos anteriormente aquí: ó



10 en donde Y, Z, R₁ y R₂ tienen los significados definidos anteriormente aquí.

Por las expresiones "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" quiere significarse radicales alquilo y alcoxi respectivamente que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

15 Como ejemplos de colorantes que pueden prepararse mediante el procedimiento de la presente invención, en particular, los colorantes de fórmula (a) en donde T y E son nitro, Y, K, G y J son hidrógeno, Z es acetilamino y R₁ y R₂ son ambos etilo; el colorante de fórmula (a) en donde T, Y, K, G, J y Z son todos hidrógeno, E es nitro y R₁ y R₂ son ambos β-acetoxietilo; y los colorantes de fórmula (a) en donde T es ciano, E es nitro, Y, K, G y J son hidrógeno, Z es acetilamino y R₁ y R₂ son ambos etilo.

20 Los colorantes de fórmula (a) en donde T es ciano pueden prepararse a partir del equivalente colorante dihalo mediante el procedimiento de la presente invención.

25 El intercambio de halógeno por cianuro se vuelve progresivamente más difícil desde el colorante iodo al colorante cloro. El intercambio de yoduro por cianuro es especialmente favorable y rápido pero los colorantes de partida son naturalmente costosos. El intercambio de cloruro por

30

cianuro es marcadamente más lento y a menos que solo se requiera una conversión parcial, es preferible utilizar temperaturas de reacción elevadas. Donde se utiliza un cianuro metálico diferente a cianuro cuproso junto con un compuesto de cobre es mucho más efectivo utilizar una cantidad estequiométrica en lugar de catalítica del compuesto de cobre para el reemplazo del cloruro. Alternativamente, el uso de una base nitrogenada con el catalizador de transferencia de fase puede ser ventajoso en este caso.

5
10
15
En general, el régimen de reacción no es sensible a otros substituyentes, si bien es bastante más lento si el radical B contiene un grupo alquilo orto con respecto a la unión azoica. Es especialmente rápido, sin embargo, si el radical B contiene un grupo acilamino en la posición orto con respecto a la unión azoica.

20
Donde se emplea un cianuro metálico diferente a cianuro cuproso, preferiblemente es un cianuro de metal alcalino o metal alcalinotérreo, si bien particularmente donde la reacción se lleva a cabo en un medio orgánico, otros cianuros metálicos pueden igualmente ser efectivos.

25
Preferiblemente, el compuesto de cobre es un compuesto de cobre (I), y solo necesita estar presente en cantidades catalíticas excepto en las circunstancias preferidas anteriormente. Sin embargo, también pueden utilizarse compuestos de cobre (II) ya que en presencia de cianuro metálico estos son fácilmente reducidos al estado cuproso.

30
El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo simplemente agitando el colorante que debe ser convertido al derivado ciano en un solvente, o en un medio acuoso opcionalmente en presencia de un solvente inmiscible en agua,

junto con cianuro cuproso, u otro cianuro metálico y compuesto de cobre, y un catalizador de transferencia de fase a una temperatura de 15^o C. a 100^o C. Sin embargo, si se desea, pueden utilizarse temperaturas de hasta 150^o C. para aumentar adicionalmente el régimen de reacción. La agitación se continúa durante cualquier tiempo entre 0,25 a 20 hr, generalmente entre 1 a 5 hr, pero nuevamente esto dependerá de la estructura del producto en particular involucrada. Cuando la reacción se lleva a cabo en suspensión acuosa la agitación es preferiblemente vigorosa, y dado que el régimen de reacción dependerá entre otras cosas en el tamaño de partícula de los reaccionantes, es a veces ventajoso someter los reaccionantes a leve molienda durante la reacción por ejemplo agitando la mezcla de reacción en presencia de perlas de vidrio. Puede utilizarse un solvente miscible en agua además de o en lugar del procedimiento de molienda.

La cantidad de cianuro cuproso u otro cianuro metálico utilizada puede variar entre 1 a 5 equivalentes de cada átomo de halógeno a ser reemplazado pero generalmente es satisfactorio entre 1 y 2 equivalentes. Sin embargo, si se requiere producir una mezcla de colorantes de un tono requerido, que puede lograrse reemplazando solamente parte de los halógenos reemplazables por ciano, entonces se utilizará menos de un equivalente de cianuro cuproso u otros cianuro metálico.

Así cianuro cuproso en sí no necesita ser directamente agregado a la mezcla de reacción. Es suficiente agregar sustancias que forman cianuro cuproso bajo las condiciones de la reacción. Además, como se ha mencionado, también es posible y se prefiere utilizar compuestos de cobre, inclu-

yendo cianuro cuproso en sí, en un rol catalítico, es decir en una cantidad menor que la equivalente estequiométrica al halógeno a ser reemplazado (más de 0,005 moles/mol de halógeno reemplazable) siendo el cianuro suministrado por el cianuro metálico. Un refinamiento adicional es agregar el cianuro metálico, preferiblemente en solución acuosa gradualmente a medida que progresa la reacción. Esto reduce al mínimo cualquier degradación del colorante azoico debido a concentraciones elevadas del cianuro metálico.

10 El catalizador de transferencia de fase está presente en la cantidad de 0,1 a 25% en peso del colorante, preferiblemente de 1 a 12%.

También se ha hallado que el procedimiento de la presente invención puede utilizarse para colorear materiales textiles.

15 Por lo tanto de acuerdo con una realización aún adicional de la presente invención se provee un procedimiento para colorear materiales textiles que comprende aplicar al material textil un colorante azoico que tiene la fórmula:

20



en donde A es un radical aromático, B es un radical p-aminofenilo N-sustituído y D es un átomo de iodo, bromo o cloro orto con respecto al grupo azoico en presencia de cianuro cuproso, u otro cianuro metálico y un compuesto de cobre, y un catalizador de transferencia de fase.

25 Esta realización de la presente invención es particularmente útil para colorear materiales textiles sintéticos

30

especialmente materiales textiles de poliéster aromático con uno o más colorantes dispersos desprovistos de grupos solubilizantes en agua y que contienen un grupo ciano, siendo el derivado ciano obtenido a partir del equivalente colorante que contiene átomos de iodo, bromo o cloro durante el procedimiento de coloración.

5
10 Además de utilizar este procedimiento de coloración in situ, los colorantes producidos mediante el procedimiento de la presente invención pueden, naturalmente, aplicarse a los materiales textiles mediante cualquier método convencional.

15 De este modo colorantes dispersos en la forma de dispersiones acuosas pueden aplicarse por procedimientos de teñido, estampado o impresión utilizando las condiciones y otros aditivos que se utilizan convencionalmente, es decir a temperatura de 110° C. a 140° C. durante 0,5 a 2 hr. opcionalmente en presencia de agentes dispersantes. Alternativamente, los colorantes pueden aplicarse por métodos con solventes, por ejemplo aplicando el material a una solución o dispersión del colorante en un solvente apropiado que contiene opcionalmente una cantidad menor de agua a temperatura elevada.

20 El procedimiento de la presente invención provee entre otras cosas una mejora en el procedimiento para obtener ciertos colorantes azoicos que contienen grupo ciano a partir del equivalente colorante azoico que contiene halógeno en términos de regímenes más rápidos. Es sorprendente que un catalizador de transferencia de fase tenga este efecto donde otros agentes tensioactivos son aparentemente ineficaces especialmente dado que cianuro cupro-

so es una especie neutra no aniónica.

Esto no quiere decir que agentes tensioactivos convencionales no pueden utilizarse además del catalizador de transferencia de fase.

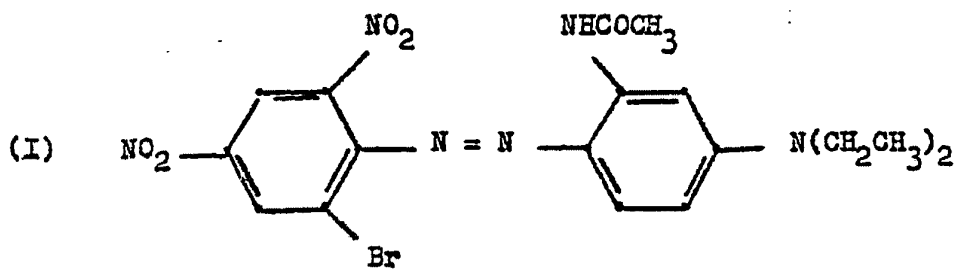
5 Sin embargo, debe tomarse cuidado al elegir agentes tensioactivos apropiados dado que claramente estos no deben desactivar el catalizador de transferencia de fase por formación de complejos con el mismo.

10 La presente invención se ilustra pero no se limita mediante los siguientes ejemplos en donde las partes y porcentajes son en peso.

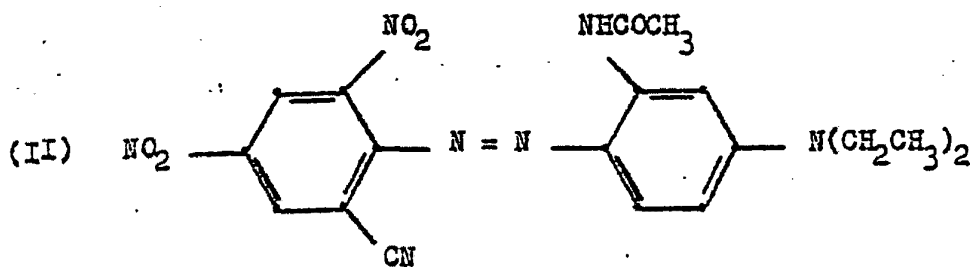
EJEMPLO I

15 4,79 partes del colorante violeta de fórmula I (ver más abajo), 1,18 partes de cianuro cuproso, 0,5 partes de bromuro de octil tributil amonio, y 178 partes de agua se agitan y se calientan a 100° C. Se demuestra mediante cromatografía en capa delgada que la conversión al colorante azul verdoso de fórmula II (ver más abajo) alcanza aproxima-
20 damente 65% en 40 min. y 80% luego de 3 hr.

En esta etapa, el colorante, es una mezcla de I y II en la proporción aproximada de 2:80, se recoge por filtración, y se lava con amoníaco acuoso o solución de cianuro de potasio para eliminar sales de cobre. Colorea poliéster en tonos azul verdoso.
25



5



10

15 Se repite el procedimiento precedente excepto que no se agrega bromuro de octil. tributil amonio. No se detecta ninguna conversión de I a II aún luego de 20 hr. a 100° C.

EJEMPLO 2

20

2,395 partes del colorante I utilizado en el Ejemplo I, 0,59 partes de cianuro cuproso, 90 partes de agua y 0,25 partes de cloruro de bencil dimetil lauril amonio, que es un catalizador de transferencia de fase, se agitan juntamente y se calientan bajo reflujo.

25

La mezcla de reacción se examina luego de 5 hr. cuando se halla que la conversión al colorante II del Ejemplo I ha alcanzado 80%.

30

Se repite el procedimiento precedente excepto que en lugar de cloruro de bencil dimetil lauril amonio como catalizador de transferencia de fase se utiliza, a su vez

- (a) diisopropil naftaleno sulfonato de sodio, que es un agente humectante aniónico comercial;
- (b) dodecil benceno sulfonato de sodio, que es un agente tensioactivo aniónico comercial; y
- 5 (c) el producto de condensación de una mezcla de alcoholes cetílico y estearílico con 17 moles de óxido de etileno, que es un agente tensioactivo no iónico comercial.

10 Luego de 5 hr. se halla que la conversión al colorante II del Ejemplo I ha alcanzado solamente 2-3% en la suspensión que contiene (b) y (c).

No es detectable ninguna conversión a II en la suspensión que contiene (a)

EJEMPLO 3

15 Se repite el Ejemplo I excepto que la mezcla de reacción se agita con aproximadamente $3/4$ de su volumen de perlas de vidrio esféricas de un diámetro de 3 mm., y la temperatura se mantiene a 80-95° C.

20 La conversión del colorante de fórmula I al colorante de fórmula II demuestra alcanzar 96-98% luego de 2 hr.

EJEMPLO 4

25 Una mezcla que comprende 4,79 partes del colorante I utilizado en el Ejemplo I, 20 partes de anisol, 20 partes de agua, 1,47 partes de cianuro cuproso y 0,5 partes de bromuro de octil tributil amonio se agita y se calienta bajo reflujo.

30 La conversión del colorante de fórmula II alcanza 96-98% en 4 hr. y se completa luego de 10 hr. La mezcla se

destila por vapor, y el colorante se recoge por filtración del residuo acuoso.

EJEMPLO 5

5 Se repite el Ejemplo 4, excepto que 20 partes de anisol se reemplazan con 2,4 partes de nitrobenzeno, y se agrega un adicional de 20 partes de agua. La conversión del colorante I al colorante II se completa luego de 4 hr.

EJEMPLO 6

10 Una mezcla que comprende 4,79 partes del colorante I del Ejemplo 1, 30 partes de agua, 0,5 partes de bromuro de octil tributil amonio, 2,4 partes de nitrobenzeno y 0,2 partes de cloruro cuproso se agita y se calienta bajo
15 reflujó.

 Se agrega un total de 0,4 partes de cianuro de sodio en 1 hr, luego de cuyo tiempo la conversión del colorante bromo I al colorante ciano II alcanza 60%.

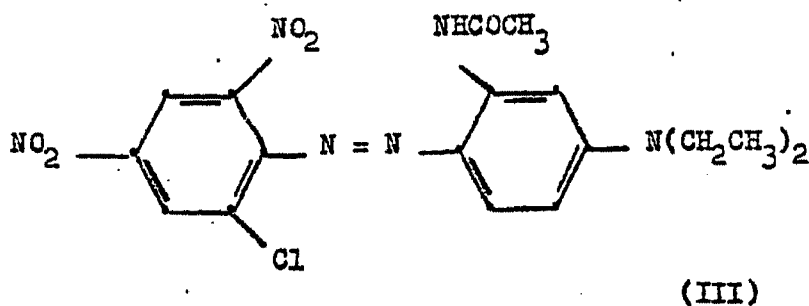
 El nitrobenzeno se elimina mediante destilación por
20 vapor y el colorante se recoge por filtración, se agita durante 4 hr. con 100 partes de solución de amoníaco acuoso al 20%, se recoge, se lava con agua y se seca.

 El colorante así obtenido, que es una mezcla de los colorantes I y II en la proporción aproximada de 40:60,
25 colorea materiales textiles de poliéster en tonos azules, llevando hasta tonos marinos fuertes.

EJEMPLO 7

 Una mezcla que comprende 4,35 partes del colorante violeta de fórmula III (ver más abajo), 1,47 partes de cia-
30

nuro cuproso, 0,5 partes de bromuro de octil tributil amonio y 150 partes de agua se agita bajo reflujo. La conversión del colorante ciano de fórmula II alcanza 35% en 20 hr. El colorante obtenido por filtración de la suspensión de reacción, que es una mezcla de los colorantes II y II en la proporción aproximada de 65:35, colorea materiales textiles de poliéster en tonos azules que llegan hasta tonos marinos rojizos fuertes.

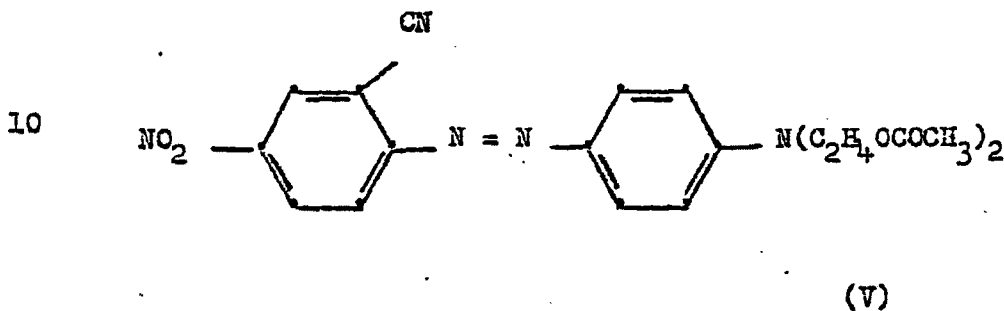
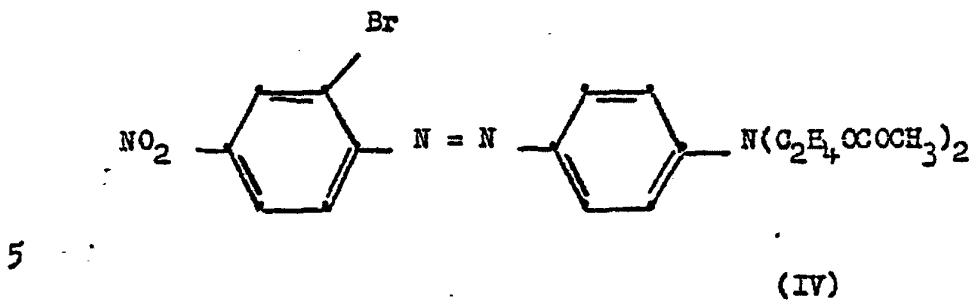


EJEMPLO 8

Una mezcla que comprende 4,93 partes del colorante escarlata de fórmula IV (ver más abajo), 1,47 partes de cianuro cuproso, 40 partes de agua, 0,5 partes de bromuro de octil tributil amonio y 2,4 partes de nitrobenzono se agita bajo reflujo. Luego de 4 hr. se comprueba mediante cromatografía en capa delgada que la conversión del colorante rubino de fórmula V (ver más abajo), es mayor que 90%. La mezcla se destila por vapor y el colorante se recoge por filtración del residuo acuoso, se agita con 100 partes de solución de amoníaco acuoso al 20%, se recoge, se lava con agua y se seca.

20

25



15

EJEMPLO 9

4,79 partes del colorante violeta I utilizado en el Ejemplo 1, 1,47 partes de cianuro cuproso, 0,48 partes del bromuro de octil tributil amonio y 30 partes de nitrobenzeno se agitan juntamente y se calientan a 98° C. en un baño de vapor.

20

La conversión del colorante azul verdoso de fórmula II alcanza aproximadamente 75% en 3 hr. y se completa virtualmente en 10 hr.

25

El nitrobenzeno se recupera mediante destilación por vapor y el colorante II se recoge por filtración del residuo acuoso.

30

El procedimiento precedente se repite excepto que se omiten las 0,48 partes del bromuro de octil tributil amonio,

Se comprueba mediante cromatografía en capa delgada que la conversión del colorante I al colorante II alcanza aproximadamente 2% en 3 hr. y 15% en 18 hr.

EJEMPLO 10

5

2 partes de tela "Crimplene" ("Crimplene" es una denominación comercial), que es una tela de poliéster voluminoso, se colorean durante 45 min. a 130° C. bajo presión superatmosférica en un baño colorante que comprende una dispersión de 0,04 partes del colorante I utilizado en el Ejemplo 1, 0,0099 partes de cianuro cuproso, y 0,100 partes de bromuro de octil tributil amonio en 50 partes de agua.

10

La tela se colorea en un tono azul verdoso fuerte.

El colorante puede extraerse de la fibra calentando en monoclorobenceno en ebullición y se comprueba que es substancialmente el colorante II del Ejemplo 1.

15

EJEMPLO 11

Una mezcla que comprende 5,07 partes del colorante rojo de fórmula VI (ver más abajo), 1,47 partes de cianuro cuproso, 4,62 partes de piridina, 32 partes de agua, 0,07 partes del agente tensioactivo no iónico descrito como (c) en el Ejemplo 2, 2,4 partes de nitrobenzono y 0,5 partes de bromuro de octil tributil amonio se agita y se calienta bajo reflujo.

20

25

La conversión del colorante rubino de fórmula VII (ver más abajo) alcanza 50% en 4 hr. y más de 95% en 15 hr.

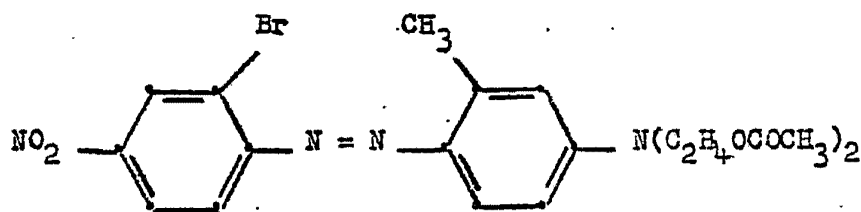
Tanto la piridina como el nitrobenzono se eliminan y se recuperan mediante destilación por valor, y el colorante VII se recoge por filtración.

30

El procedimiento precedente se repite excepto que el nitrobenzeno y el bromuro de octil tributil amonio se omiten de la mezcla de reacción y se agrega en su lugar 0,72 partes de la sal de sodio de un condensado de ácido sulfónico naftaleno-formaldehído, que es un agente tensioactivo aniónico comercial.

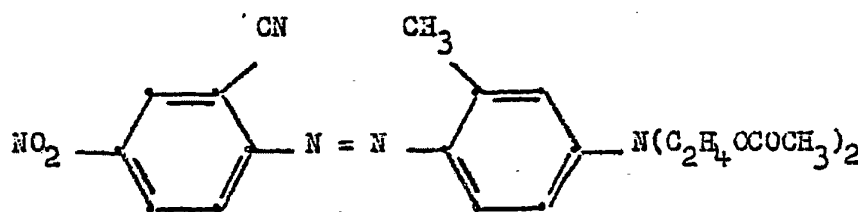
La reacción es mucho más lenta y la conversión alcanza solamente 5-10% en 15 hr.

10



(VI)

15



(VII)

EJEMPLO 12

25

Se repite el procedimiento del Ejemplo 11 (párrafo 1) excepto que las 5,07 partes del colorante de fórmula VI se reemplazan con 4,35 partes del colorante cloro de fórmula III.

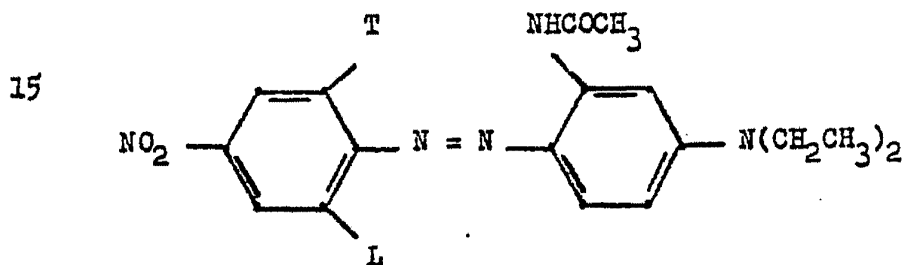
30

La conversión del colorante ciano de fórmula II se

completa luego de agitar durante 8 hr. bajo reflujo.

EJEMPLO 13

5 5,26 partes del colorante de fórmula VIII en donde
T es nitro y L es iodo, 0,5 partes de bromuro de cetil trimetil
amónio, 0,5 partes de ioduro cuproso, 20 partes de anisol
y una solución que comprende 0,5 partes de cianuro de sodio
en 10 partes de agua, se agitan y se calientan a 93° bajo re-
flujo durante 30 min cuando se completa la conversión del co-
10 lorante de fórmula II. El anisol se elimina y se recupera
mediante destilación por vapor, y el colorante II se aísla
por filtración del residuo acuoso con 95% del rendimiento teó-
rico.



20

(VIII)

EJEMPLO 14

A una pasta de filtro acuosa que comprende 4,79 par-
tes del colorante de fórmula I y 10,8 partes de agua se agre-
ga 19,2 partes de agua, 0,1 partes de cianuro cuproso, 0,5
25 partes de bromuro de cetil trimetil amónio y 6 partes de ani-
sol, y la mezcla se agita y se hierve bajo reflujo a 97° C.
Luego se agrega gota a gota por medio de una bomba peristál-
tica uniformemente durante 3,5 hr una solución de 0,49 par-
tes de cianuro de sodio y 10 partes de agua. Luego de comple-
tarse la adición la agitación y calentamiento se continúan du-

rante un período adicional de 3,5 hr. Luego se hace pasar vapor a través de la mezcla y el anisol, que se separa del destilado condensado, se recupera para reutilización. El residuo acuoso de la destilación se enfría y se agita durante 10 hr con 2 partes de persulfato de amonio y el colorante ciano de fórmula II se recoge, se lava con agua y se seca.

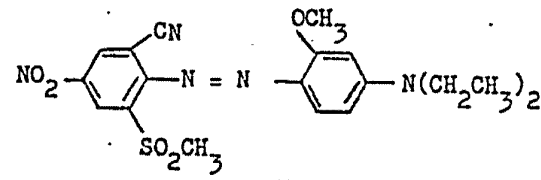

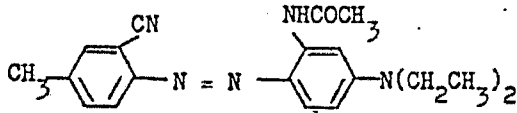
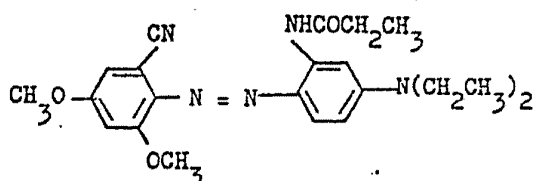
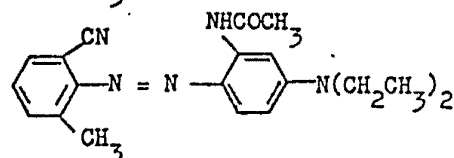
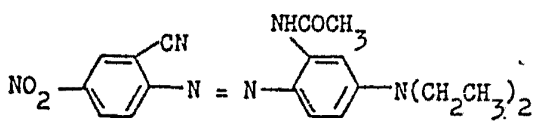
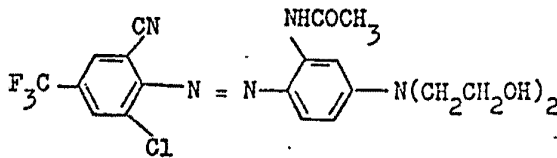
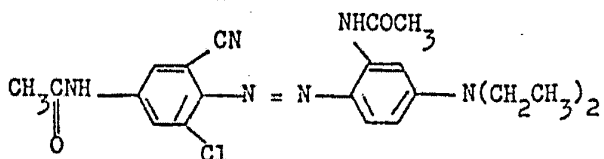
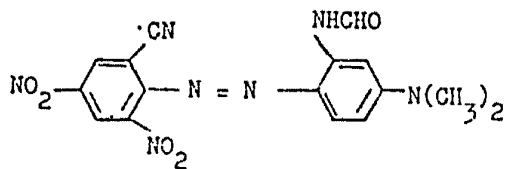
El rendimiento es 94% del teórico y el colorante demuestra contener solamente 0,15% de cobre en peso.

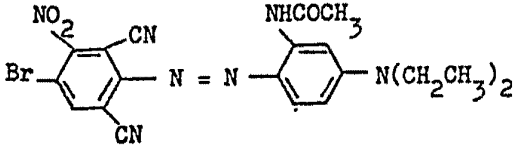
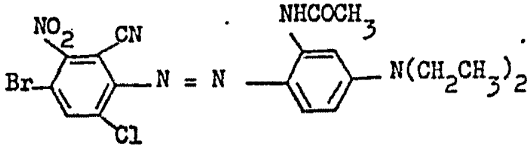
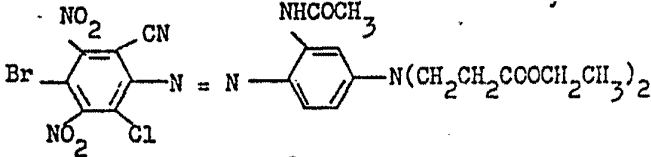
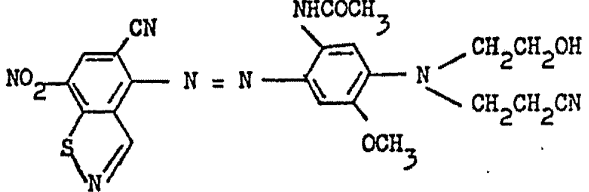
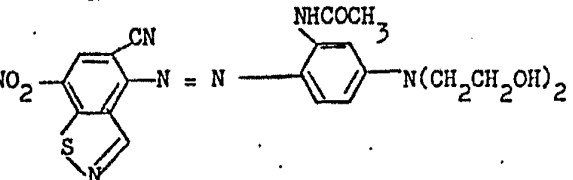
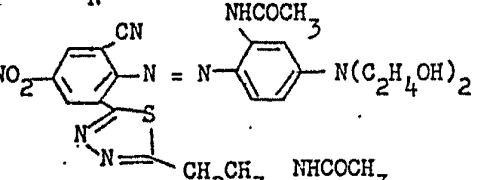
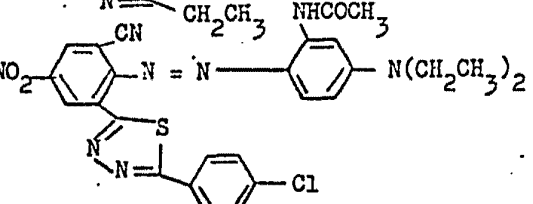
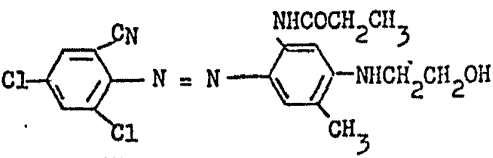
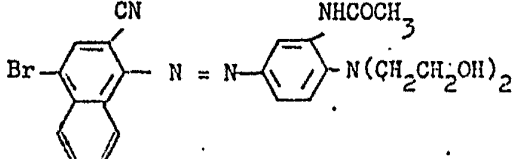
Se obtienen resultados similares si el bromuro de cetil trimetil amonio utilizado en este ejemplo se reemplaza con un peso igual de bromuro de octil tributil amonio, o con un peso igual de bromuro de tetrabutil amonio o con un peso igual de sulfato de tetrabutil amonio, o con un peso igual de bromuro de cetil tripropil fosfonio o con un peso igual de cloruro de bencil dimetil lauril amonio o con un peso igual de bromuro de cetil piridinio.

De manera similar pueden prepararse los siguientes colorantes, cada uno a partir del colorante correspondiente que contiene un grupo bromo en lugar del grupo ciano orto con respecto a la unión azoica. Al costado de cada uno se indica el tono del colorante en solución de dimetil formamida.

<u>Ejemplo</u>	<u>Colorante</u>	<u>Tono</u>
15		azul-rojizo
16		azul
17		azul-rojizo

<u>Ejemplo</u>	<u>Colorante</u>	<u>Tono</u>
18		azul-rojizo
19		azul
20		azul-verdoso
21		azul
22		azul-rojizo
23		azul-verdoso
24		rojo-azulado
25		azul-rojizo
26		rojo-azulado
27		azul-verdoso

<u>Ejemplo</u>	<u>Colorante</u>	<u>Tono</u>
28		azul
29		rojo-amarillento
30		rojo-amarillento
31		rojo
32		rojo-amarillento
33		rojo-azulado
34		rojo
35		rojo
36		azul

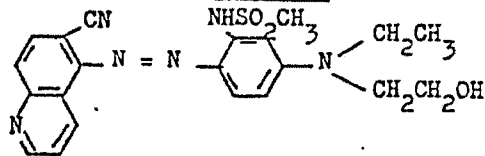
Ejemplo	Colorante	Tono
37		azul
38		violeta
39		azul
40		azul-verdoso
41		azul-verdoso
42		azul-rojizo
43		azul
44		rojo
45		violeta

Ejemplo

Colorante

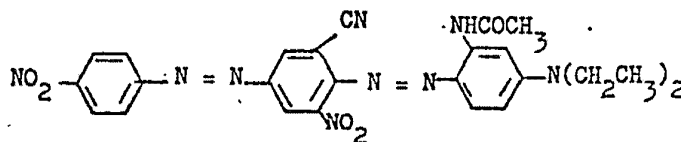
Tono

46



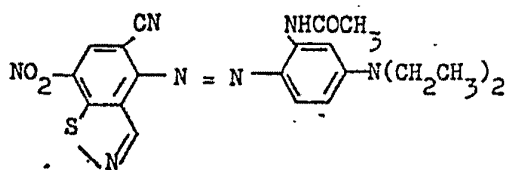
rojo

47



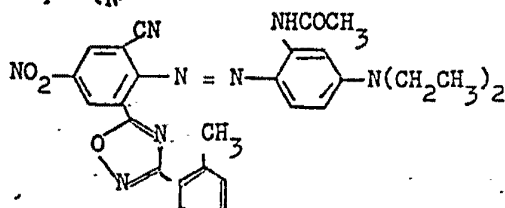
verde-azulado

48



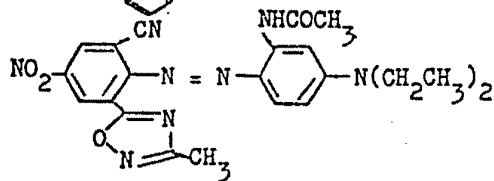
azul-verdoso

49



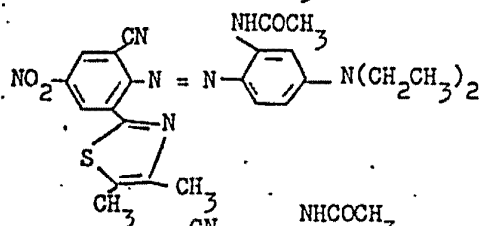
azul

50



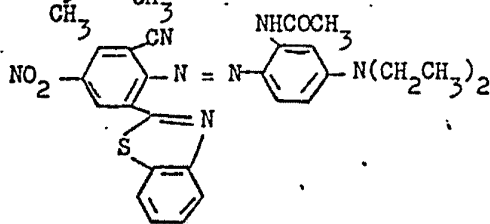
azul-rojizo

51



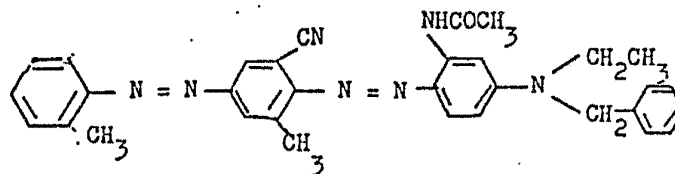
azul

52



azul

53

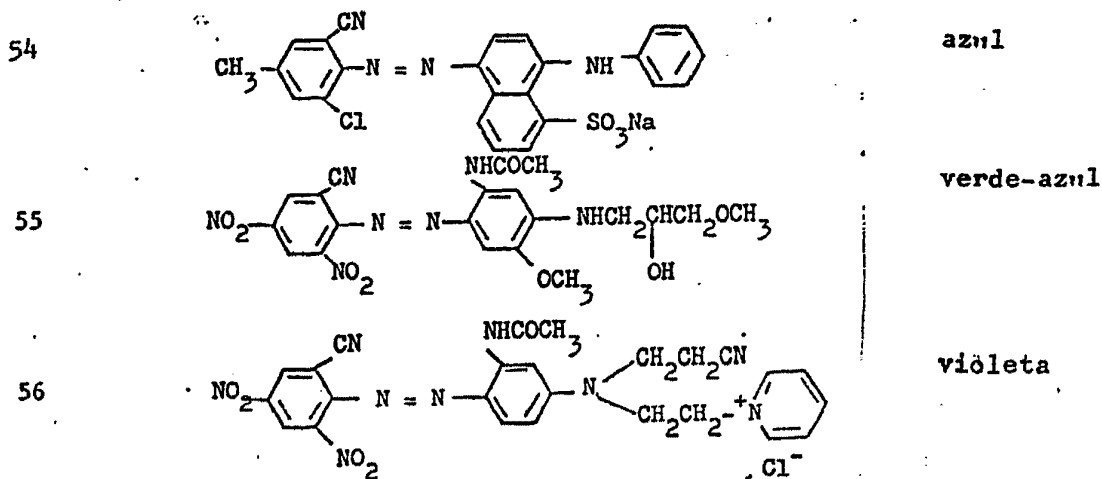


violeta

Tono

Ejemplo

Colorante



EJEMPLO 57

5 5,13 partes del colorante de fórmula VIII en donde T y L son ambos cromo, 30 partes de agua, 0,5 partes de bromuro de cetil trimetil amonio, 2,06 partes de cianuro cuproso y 3 partes de anisol se agitan y se calientan a 96° bajo reflujo. Luego de 1 hr se comprueba mediante cromatografía en

10 capa delgada y el colorante de partida ha sido reemplazado por una mezcla de un colorante de fórmula VIII en donde T es bromo y L ciano, y un colorante de fórmula VIII en donde T y L son ambos ciano, en proporciones de aproximadamente iguales. Se logra en aproximadamente 20 hr una conversión

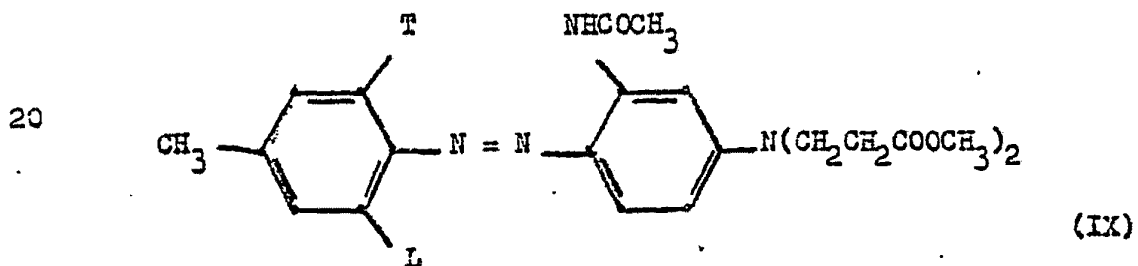
15 esencialmente completa del colorante bis(ciano). El anisol se elimina mediante destilación por vapor y el colorante de fórmula VIII en donde T y L son ambos ciano se aísla por filtración del residuo acuoso. El rendimiento es 90% del teórico.

EJEMPLO 58

20 12,38 partes de una pasta de filtro que comprende 5,98 partes del colorante amarillo de fórmula IX, en donde T y L son ambos bromo, y 6,4 partes de agua, se mezclan con 0,30

partes de cianuro cuproso, 0,50 partes de bromuro de cetil tributil amonio, 3,0 partes de acetofenona y 25 partes de agua y la mezcla se agita y se calienta hasta ebullición bajo reflujo.

5 Luego se agrega gota a gota uniformemente en 8 hr. una solución de cianuro de sodio (1,08 partes) en 20 partes de agua. La agitación y el calentamiento bajo reflujo se continúan durante 1 hr. luego de completarse la adición y la mezcla se destila por vapor y la acetofenona se recupera por separación del destilado. La suspensión de colorante acuosa residual luego se enfría y se agita durante 10 15 hr. con 2,5 partes de persulfato de amonio. El colorante de fórmula IX en donde T y L son ambos ciano se recoge por filtración y demuestra contener luego de secarse 0,18% de cobre. El rendimiento es 94% de teórico. El colorante proporciona tonos rojos brillantes atractivos de buena firmeza a la luz sobre telas de poliéster.



25 En esta preparación la adición de solución de cianuro de sodio se detiene cuando 9 partes han sido agregadas al colorante que consiste esencialmente en el colorante anaranjado de fórmula IX en donde T es bromo y L es ciano.

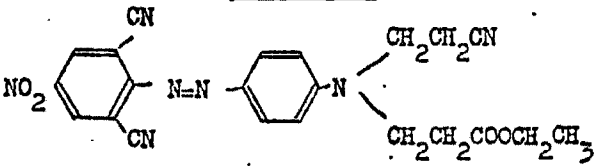
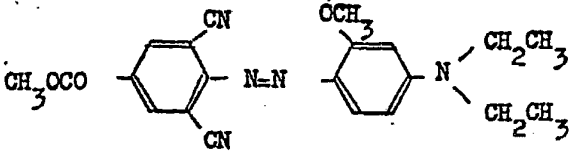
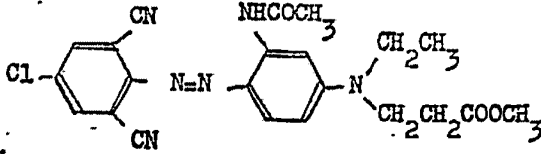
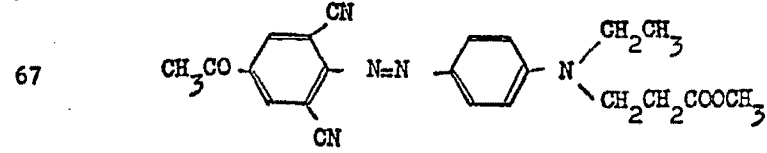
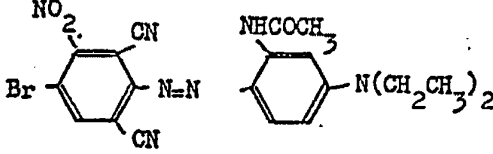
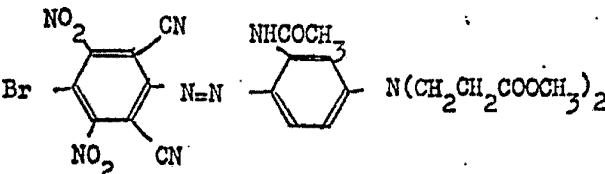
30 Se obtienen resultados muy similares si en este ejemplo el bromuro de octil tributil amonio se reemplaza con un peso igual de bromuro de tetrabutyl amonio, o con bromuro de cetil

trimetil amonio o con cloruro de bencil lauril dimetil amonio, o con bromuro de triocil metil amonio.

Un efecto catalítico apreciable, muy apropiado si solamente un grupo bromo debe ser reemplazado, pero más lento que aquellos anteriores se observa si el bromuro de octil tributil amonio es reemplazado con un peso igual de cloruro de bencil tri-
 5 n-butil amonio, o con cloruro de dilauril dimetil amonio o con cloruro de dicetil dimetil amonio o con deicosil dimetil amonio.

En la siguiente tabla se proporcionan ejemplos adicionales de colorantes que contienen dos grupos ciano en posición orto con respecto al grupo azoico, que pueden prepararse a partir de los correspondientes colorantes que contienen grupos bromo. Al costado de cada uno se indica el tono de su solución en di-
 10 metil formamida.

<u>Ejemplo</u>	<u>Colorante</u>	<u>Tono</u>
59		rojo
60		azul
61		violeta
62		azul-rojizo
63		azul-verdoso

Ejemplo	Colorante	Tono
64		rojo-azulado
65		violeta
66		rojo-azulado
5		violeta
68		azul
69		azul

109 Descripta 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 preparar colorantes azoicos, de fórmula:

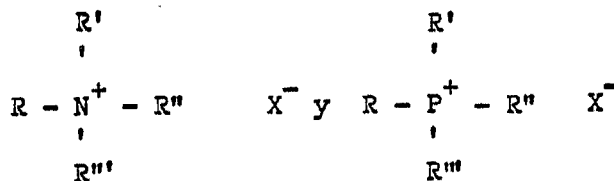


5 en la que A es un radical aromático, B es un radical p-amino-
fenilo N-sustituido y D es un radical ciano en posición orto
con respecto al grupo azo, caracterizado porque comprende ha-
cer reaccionar un colorante azoico de la misma fórmula, ex-
cepto que D es un átomo de yodo, bromo o cloro, en presencia
10 de un catalizador de transferencia de fases, con cianuro cu-
proso o con otro cianuro metálico en presencia de un compuesto
de cobre.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectua en medio acuoso.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el colorante azoico está libre de grupos solubilizantes en agua.

20 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de transferencia de fases es una sal de amonio o fosfonio cuaternario que tiene las respectivas fórmulas:



en donde R, R', R'' y R''', que pueden ser iguales o diferentes, son grupos alquilo, hidroxialquilo, arilo, aralquilo o cicloalqueno, o dos cualquiera de R, R', R'', R''' pueden formar

conjuntamente un sistema de anillo que contiene de 5 a 7 átomos de carbono, y X es un anión.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la sal de amonio o fosfonio cuaternario contiene más de 10 pero no más de 70 átomos de carbono por átomo positivamente cargado de cada molécula.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la sal de amonio o fosfonio cuaternario contiene entre 16 y 40 átomos de carbono por átomo positivamente cargado de cada molécula.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque se añade un disolvente inmisible en agua.


15 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el disolvente es anisol, acetofenona o nitrobenzeno.

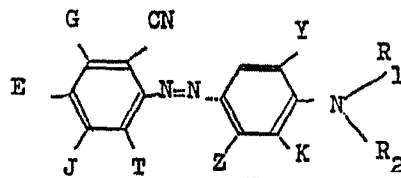
9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el radical A es un radical fenilo.

20 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el radical A es un radical benzoisotiazolil-1,2 ó 2,1.

25 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el radical A es un radical naftilo o quinolino.

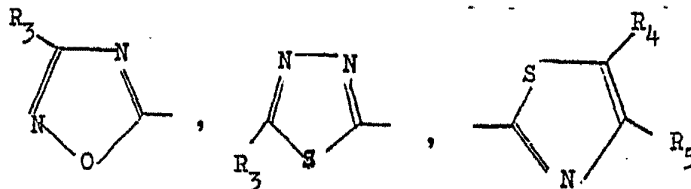
12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se obtiene un colorante azoico de fórmula:





en donde T es hidrógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior, ciano, halógeno, nitro, alquil(inferior)sulfonilo, alquil(inferior)sulfonamido o un radical de fórmula:

5



10

15

20

E es hidrógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior, alquilcarbonilo inferior, ciano, alcoxi carbonilo inferior, trifluorometilo, acilamino, halógeno, fenilazo opcionalmente sustituido o nitro; G es hidrógeno o nitro; J es hidrógeno o nitro; Y es hidrógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior o halógeno; Z es hidrógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior, halógeno o acilamino; K es hidrógeno o Z y K, junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos, forman un anillo bencénico que lleva un grupo ácido sulfónico o una sal de metal alcalino del mismo; R₁ es alquilo inferior, hidroxialquilo inferior, alcoxi(inferior)alquilo inferior, alcoxi(inferior)carbonilalquilo inferior, cianoalquilo inferior y fenilalquilo inferior, ciclohexilo o fenilo; R₂ es hidrógeno, alquilo inferior, hidroxialquilo inferior, alcoxi(inferior)alquilo inferior, alcoxi(inferior)carbonilalquilo inferior o alquilo inferior llevando una sal piridinio; o cualquiera de R₁ y R₂ son

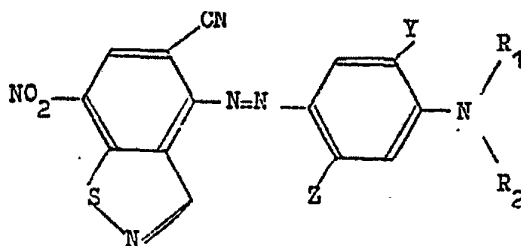


, en donde R₈ y R₉ son independientemente

29

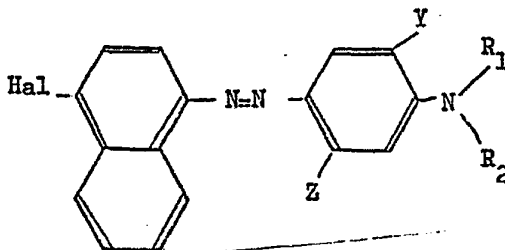
metilo o hidrógeno y R_{10} es alquilo inferior o $-(CH_2)_n COOR_{11}$ en donde n es 2 a 4 y R_{11} es alquilo inferior, a condición de que si están presentes dos sustituyentes R_8 en la misma molécula, por lo menos uno de los mismos es hidrógeno; o R_1 e Y junto con sus átomos de carbono de enlace y el átomo de nitrógeno, forman un anillo piperidina; R_3 es hidrógeno, alquilo inferior, fenilo, alquil(inferior)fenilo, halofenilo, alcoxi(inferior)fenilo, ó dihalofenilo; y R_4 es alquilo inferior y R_5 es alcoxicarbonilo inferior o bien R_4 y R_5 junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo benceno que puede llevar sustituyentes alquilo inferior o alcoxi inferior.

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se obtiene el colorante azoico de fórmula:



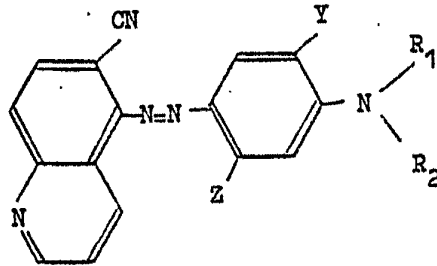
en la que Y, Z, R_1 y R_2 se definen como anteriormente.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se obtiene el colorante azoico de una de las siguientes fórmulas:



12

6



en la que Hal es halógeno e Y, Z, R₁ y R₂ tienen los significados dados anteriormente.

5

15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque E es nitro, T es hidrógeno, nitro o ciano; Z es acilamino; y R₁ y R₂ son ambos alquilo inferior o alcoxi(inferior)carbonilalquilo inferior.

10

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura de 15 a 100°C.

15

17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de cianuro cuproso o de otro cianuro metálico usado está comprendida entre 1 y 5 equivalentes de cada átomo de halógeno a sustituir.

20

18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la cantidad de cianuro cuproso o de otro cianuro metálico usado está comprendida entre 1 y 2 equivalentes de cada átomo de halógeno a sustituir.

Handwritten signature or initials.

5 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la mezcla de colorantes reaccionados y sin reaccionar se produce reemplazando menos de la totalidad de los átomos de halógeno reemplazables con ciano, utilizando menos de un equivalente de cianuro cuproso o de otro cianuro metálico por cada átomo de halógeno inicialmente presente.

10 20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el otro cianuro metálico es un cianuro de metal alcalino.

21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de cobre es un compuesto de cobre (I).

15 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de cobre se emplea en cantidad catalítica.

20 23.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el otro cianuro metálico se añade gradualmente a medida que avanza la reacción.

24.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el cianuro metálico se añade como una solución acuosa.

25 25.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de transferencia de fases está presente en una cantidad de 0,1 a 25 % con respecto al peso del colorante.

26.- Procedimiento según cualquiera de las



reivindicaciones 1 a 24, caracterizado porque el catalizador de transferencia de fases está presente en una cantidad de 1 a 22 % con respecto al peso del colorante.

5 27.- Procedimiento para preparar colorantes azoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 38 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10 Madrid,
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

