



ESPAÑA

ES	(11) NUMERO	461869	(10) A2
	(21)		
	(22) FECHA DE PRESENTACION	25 AGO. 1977	

CERTIFICADO DE ADICION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
3533/76	25 de Agosto de 1976	Inglaterra

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C09B//D06P	

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 368.836 concedida el 7 de Septiembre de 1970, por: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES MONOAZOICOS INSOLUBLES EN AGUA".

(71) SOLICITANTE (S)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, London S.W.I., Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)

Kenneth Anderton y Roy Porter.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

Esta invención se refiere a una forma estabilizada de 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-5-(o-nitrofenilazo)-6-hidroxipirid-2-ona en una nueva fase cristalina, y a un procedimiento para su preparación.

5 En la memoria Británica No. 1398741 se describe y reivindican ciertos colorantes monoazóxicos insolubles en agua derivados de 3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-onas que llevan en posición 1 un radical alquilo que tiene de 5 a 12 átomos de carbono. El Ejemplo 1 de dicha Memoria describe la  
10 preparación del colorante monoazóxico, 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-5-(o-nitrofenilazo)-6-hidroxipirid-2-ona, por copulacion de o-nitroanilina diazoada sobre 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona en un medio acuoso a una temperatura comprendida entre 0° C. y 5° C. El Ejemplo descri  
15 be también el uso de dicho colorante, cuando se dispersa en un medio acuoso, para colorear materiales textiles de poliéster aromático.

Sin embargo cuando se aplica el colorante a materiales textiles de poliéster aromático en procedimientos en  
20 tanda (por ejemplo desde un baño de teñido acuoso) los colorantes resultantes sufren la desventaja de que tienen poca firmeza al restregamiento debido a la presencia en la superficie de las fibras de colorante suelto. La producción de tal colorante suelto está debida casi con certeza a un cambio en  
25 la forma física del colorante que ocurre durante el largo procedimiento de teñido.

Se ha hallado ahora que esta desventaja puede superarse antes de su aislación, se somete al colorante a un tratamiento por calor que lo convierte en una nueva estructura  
30 cristalina de estructura de rayos X especificada. Esta nue

va forma del colorante después de la conversión a una dispersión acuosa permanece estable durante el procedimiento de tñido de modo que se obtiene poco o casi ninguna pérdida de colorante sobre la superficie de las fibras de modo que el material textil tiene una firmeza al restregamiento satisfactoria. La presente invención se refiere por lo tanto a esta nueva estructura de cristal del colorante, y a un procedimiento para su fabricación.

De acuerdo con la invención se provee 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-5-(o-nitrofenilazo)-6-hidroxipirid-2-ona que tiene una estructura de cristal tal que se caracteriza por un diagrama de difracción de rayos X que exhibe una fuerte línea en un espacio interplanal de 8,9 Å, una línea media de 20,3 Å, y 6 líneas de intensidad media a débil a 19,0 Å, 10,2 Å, 9,6 Å, 6,4 Å y 3,76 Å.

De acuerdo con otra característica adicional de la invención se provee un procedimiento para la preparación de 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-5-(o-nitrofenilazo)-6-hidroxipirid-2-ona de la invención que tiene el diagrama de difracción de rayos X especificado en el que el colorante azóico obtenido por copulación diazoada de o-nitroanilina sobre 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona se calienta en agua o en un líquido orgánico o en una mezcla de agua y un líquido orgánico.

El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo de manera conveniente agitando dicho colorante azóico en agua y/o un líquido orgánico a una temperatura comprendida entre 35° C. y el punto de ebullición del medio, de preferencia a una temperatura comprendida entre 60° y 100° C. La conversión del compuesto azóico a la forma que tiene el diagrama

de difracción de rayos X especificada requiere usualmente el calentamiento durante un período de media hora a 3 horas. La nueva forma del compuesto azóico puede aislarse de manera convencional por ejemplo cuando es insoluble en el medio líquido a una temperatura de reacción puede separarse directamente por filtración. Sin embargo cuando se usa un líquido orgánico en el que puede ser soluble se prefiere enfriar la mezcla a temperatura ambiente antes que separar el sólido por filtración.

Se prefiere también que el pH del medio líquido en el que dicho tratamiento por calor se lleva a cabo sea superior a 7, y de preferencia esté en la gama de 9 a 12. Tal pH puede obtenerse agregando un agente alcalino, tal como carbonato de sodio o hidróxido de sodio, al medio líquido.

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

Como ejemplos de dichos líquidos orgánicos pueden mencionarse alcoholes tales como metanol, etanol, *n*-propanol y *n*-butanol, cetonas tales como acetona, e hidrocarburos tales como tolueno.

Sin embargo se prefiere llevar a cabo el procedimiento de la invención inmediatamente a continuación de la formación de dicho compuesto azóico. Por lo tanto después de copular la *o*-nitroanilina sobre 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona diazoada que se lleva a cabo en un medio acuoso a una temperatura inferior a 25° C., se eleva la temperatura de preferencia hasta entre 60° y 100° C., y se mantiene por un período de tiempo (usualmente en el ámbito de 1 a 3 horas) hasta que todo el compuesto azóico ha sido convertido a la nueva forma que tiene el diagrama de difracción

de rayos X especificado. El colorante se separa luego por fil  
tración.

Con referencia al dibujo que se acompaña se muestra el diagrama de difracción de rayos X característico para dicho compuesto azóico y la nueva forma del colorante. El eje horizontal del gráfico muestra los espacios interplanares del cristal, y el eje vertical es una aproximación de las intensidades relativas. La nueva forma del colorante se representa por las líneas sólidas que muestran que hay una fuerte línea en un espacio interplanar de 8,9 Å, una línea media en 20,3 Å, y 6 líneas de intensidad mediana a débil en 19,0 Å, 14,3 Å, 10,2 Å, 9,6 Å, 6,4 Å y 3,76 Å. El diagrama de difracción de rayos X para el compuesto azóico (a partir del cual se prepara la nueva forma) se ilustra por líneas punteadas en el dibujo.

Los datos del diagrama de difracción de rayos X presentados en esta Memoria se basan en la técnica de polvo convencional usando la radiación Cu K-alfa con la intensidad de difracción registrada con un Contador de Centelleo como curva en la cual el eje horizontal muestra el ángulo de difracción y el eje vertical muestra la intensidad de la difracción. Con propósito de registro, el ángulo de difracción se ha convertido por el uso de las Tablas Standard a espaciamientos interplanares en unidades Ångstrom (Å) que son independientes de las variaciones del instrumento. Los valores indicados son exactos hasta un 2 % y en la mayoría de los casos la variación es inferior al 1 %. Por lo tanto debe reconocerse esta variante cuando se interpreta esta Memoria y sus reivindicaciones.

Cuando se convierte a una dispersión acuosa,

5 por molienda en un medio acuoso que contiene uno o mas agentes dispersantes, la 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-5-(g-nitrofenilazo)-6-hidroxipirid-2-ona de la invención que tiene el diagrama de difracción de rayos X especificado es valioso para colorear materiales textiles de poliéster aromático por procedimiento de teñido, estampado e impresión, coloreándose los materiales textiles de poliéster aromático en tonalidades amarillo-verdosa que tienen excelente fijeza a la luz, a los tratamientos en húmedo, y al tratamiento de calor seco.

10 En particular dichas dispersiones acuosas son estables al almacenamiento durante largos períodos, y a tal respecto son marcadamente superiores a las dispersiones acuosas del compuesto azóico que no había sido sometido a un tratamiento por calor tal como se ha estipulado en el procedimiento del presente invento.

15 La invención se ilustra pero no se limita por el siguiente Ejemplo en el que las partes y porcentajes se dan en peso.

#### EJEMPLO

20 Una solución de 145 partes de 2-nitroanilina en 1.000 partes de una solución acuosa al 43 % de ácido sulfúrico se vierte en una mezcla de 1.300 partes de hielo y 1.300 partes de agua, y se agregan luego 518 partes de una solución acuosa al 14 % de nitrito de sodio, manteniéndose la temperatura de la mezcla a 0° - 5° C. por enfriamiento externo. La mezcla se agita durante 15 minutos, se filtra, y el filtrado que contiene el compuesto de diazonio se agrega a una solución de 284 partes de la sal de sodio de 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona en 2.000 partes de agua, mante-

niéndose el pH de la mezcla resultante a 6 - 7 por adición si multánea de acetato de sodio, y la temperatura de la mezcla se mantiene a 0 - 5º C. por enfriamiento externo. Se agita la mezcla durante una hora a esta temperatura, se eleva el pH de la mezcla a 10 por adición de hidróxido de sodio y se agita luego la mezcla durante dos horas a 80 - 85º C. El colorante precipitado se separa luego por filtración y se lava con agua.

La pasta húmeda resultante contiene aproximadamente 16,4 % del colorante.

El exámen con rayos X del colorante en un Difractómetro Philips provisto con un foco de cobre y un filtro de níquel muestra que posee un diagrama de difracción de rayos X exhibe una fuerte línea en un espacionamiento interplanar de 8,9 Å, una línea media en 20,3 Å, y 6 líneas de intensidad mediana a débil en 19,0 Å, 14,3 Å, 10,2 Å, 9,6 Å, 6,4 Å y 3,76 Å.

En contraste el colorante que se preparó tal como se describe antes excepto que se aisló sin calentarlo a 80 - 85º C. tenía un diagrama de difracción de rayos X que exhibe una fuerte línea en 11,9 Å y 6 líneas de mediano a débil en 7,0 Å, 6,8 Å, 6,0 Å, 4,66 Å y 3,38 Å.

Una mezcla de 1.070 partes de la pasta colorante preparada tal como se describió antes, 700 partes de una solución acuosa al 25 % de lignosulfonato de sodio (que es comercialmente asequible como Reax 85A) y 225 partes de una solución acuosa al 39 % de la sal disódica de di(2-sulfonaft-1-il)metano se sometió a molienda a perlas mecánicas hasta que el tamaño de partícula del colorante se redujo a menos de 3µ. A 1.049 partes de la mezcla resultante se agregaron 354 partes de una solución acuosa al 39 % de la sal disódica de di-

(2-sulfonaft-1-il)metano y 7,35 partes de sodio isopropil naftalen-sulfonato, y el pH se ajustó luego a 7,8 por adición de ácido acético. La mezcla resultante se secó por rociado luego para dar una composición colorante sólida que contenía:

24,45 % de colorante,

24,45 % de lignosulfonato de sodio,

49,10 % de sal disódica de di(2-sulfonaft-1-il)metano, y

2,00 % de sodio isopropilnaftalen-sulfonato.

La composición colorante resultante se aplicó luego a un hilo de poliéster texturizado en una máquina de teñir de laboratorio utilizando 1,4 partes de dicha composición colorante para cada 100 partes de hilo, llevándose a cabo el teñido utilizando un licor de teñido de pH 5,5 durante 45 minutos a 130° C. El hilo teñido se enjuagó en agua fría y se secó. El hilo se secó dando una tonalidad amarillo verdoso brillante, con muy poco o casi nada de colorante en la superficie del hilo de modo que el hilo poseía firmeza satisfactoria al restregamiento.

Se preparó el colorante tal como se describe antes excepto que se aisló sin calentarlo a 80 - 85° C. y se convirtió similarmente a una composición colorante sólida que luego de manera similar se aplicó a un hilo de poliéster texturizado. Sin embargo mientras la tonalidad del hilo teñido fue satisfactoria, se halló una cantidad considerable de colorante suelto en la superficie del hilo, y por lo tanto dicho hilo tenía muy poca firmeza al restregamiento.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas

son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no al  
teran su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 368.836, en particular el 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-5-(o-nitrofenilazo)-6-hidroxipirid-2-ona, que tiene una estructura de cristal que presenta un diagrama de difracción de rayos X que exhibe una fuerte línea en espaciamientos interplanares de 8,9 Å, una línea media en 20,3 Å y 6 líneas de intensidad mediana a débil en 19,0 Å, 14,3 Å, 10,2 Å, 9,6 Å, 6,4 Å y 3,76 Å, caracterizado porque el compuesto azóico obtenido por copulación diazoada de o-nitroanilina sobre 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona se calienta en agua o en un líquido orgánico o en una mezcla de agua y un líquido orgánico.

2ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que el calentamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 60 y 100º C.

3ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que la o-nitroanilina diazoada se copula sobre 1-(2'-etilhexil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona en un medio acuoso a una temperatura inferior a 25º C., calentándose luego la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 60 y 100º C. por un período de 1 a 3 horas.

4ª.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en las que el tratamiento por calor se lleva a cabo a un pH superior a 7.

5ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 4 en las que el tratamiento por calor se lleva a cabo a un pH de 9 a 12.

6ª.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en las que el medio líquido contiene



adicionalmente un agente dispersante catiónico, aniónico o no iónico.

5 7ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 368.836 concedida el 7 de Septiembre de 1970, por: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES MONOAZOICOS INSOLUBLES EN AGUA, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

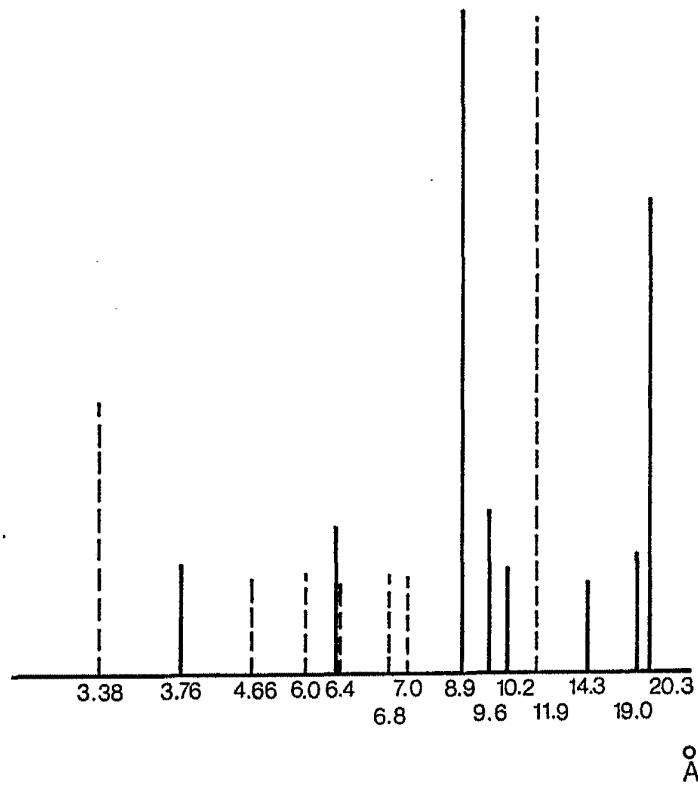
10 Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25 AGO. 1977

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GOMEZ DE...  
por... 1977



ESCALA  
VARIABLE  
30 NOV. 1977

M...  
...  
...  
...