



(19) ES	(11) NUMERO 468772	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 13 ABR. 1970	

El Registro de la Propiedad Industrial  
de la que figura en la presente  
sección y según el contenido de la memoria adjunta.

20007. 1970

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 15283/77	(32) FECHA 13 de abril de 1.977	(33) PAIS Inglaterra
--	------------------------------------	-------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B//D06P	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION  
Procedimiento para la obtención de colorantes monoazoicos solubles en agua.

(71) SOLICITANTE (S)  
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

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

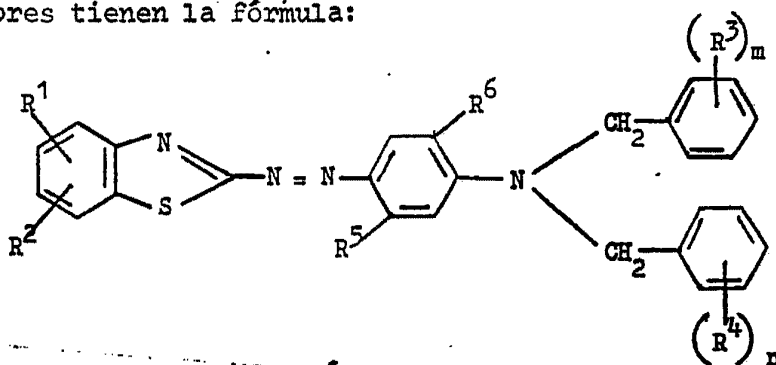
(72) INVENTOR (ES)  
NIGEL HUGHES.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
GOMEZ-ACEBO

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

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



en donde cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, independientemente representan hidrógeno, alquilo inferior, ciano, halógeno, alcoxi inferior, nitro, tiociano, sulfo, -SO<sub>2</sub>R<sup>8</sup> en donde R<sup>8</sup> significa alquilo inferior, -SO<sub>2</sub>NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup> en donde R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> independientemente significan hidrógeno o alquilo inferior ó -COOR<sup>11</sup> en donde R<sup>11</sup> significa hidrógeno o alquilo inferior; cada uno de R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, independientemente, representan hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo, alcoxi o sulfo; m y n tienen valores de 1 ó 2; R<sup>5</sup> representa hidrógeno, halógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior ó acilamino; R<sup>6</sup> representa hidrógeno, halógeno, alquilo inferior ó alcoxi inferior, con la condición de que solo uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es sulfo.

Las expresiones "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" aquí utilizadas, significan grupos alquilo y alcoxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

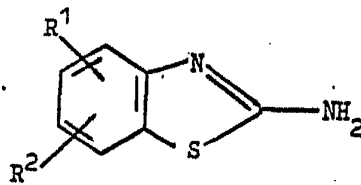
Los grupos acilamino que pueden estar representados por R<sup>5</sup> incluyen, en particular, grupos de fórmulas -NHCOQ<sup>1</sup> y -NHSO<sub>2</sub>Q<sup>2</sup> en donde Q<sup>1</sup> representa hidrógeno, alquilo

(especialmente alquilo inferior), arilo o aminoalquilo y  $Q^2$  representa alquilo inferior o arilo opcionalmente sustituidos

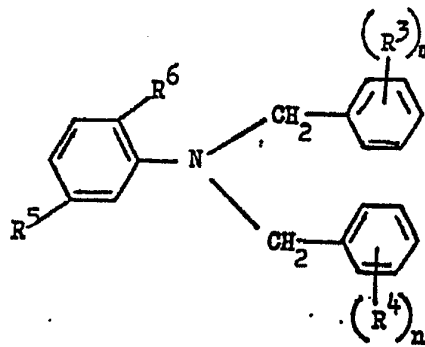
Es preferible que cualquiera de  $R^1$  ó  $R^2$  sea sulfo.

Los colorantes de esta invención, pueden ser preparados diazotando una amina primaria de fórmula:

5



y copulando el compuesto diazo resultante con una amina terciaria de fórmula:



10

en donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $m$  y  $n$  tienen los significados dados anteriormente y la amina primaria y la amina terciaria juntamente contienen solo un grupo ácido sulfónico.

15

Aminas primarias adecuadas útiles en la producción de colorantes incluyen: 2-amino-1,3-benzotiazol, 4-,5-,6- ó 7-cloro-2-amino-1,3-benzotiazol, 4,6-dicloro- (ó dibromo)2-amino-1,3-benzotiazol, 6-metoxi-2-amino-1,3-benzotiazol, 6-tiociano-2-amino-1,3-benzotiazol, 6-nitro-2-amino-1,3-benzotiazol, 6-ciano-2-amino-1,3-benzotiazol, 6-metil-sulfonil-2-amino-1,3-benzotiazol, 6-etilsulfonil-2-amino-1,3-benzotiazol, metilamida de ácido

2-amino-1,3-benzotiazol-6-sulfónico, dietilamida de ácido  
2-amino-1,3-benzotiazol-6-sulfónico, ácido 2-amino-1,3-ben-  
zotiazol-4-, 5-, 6- ó 7-sulfónico, ácido 6-cloro-2-amino-1,3-  
5 benzotiazol-4-, ó 5-sulfónico, ácido 6-metoxi-2-amino-1,3-ben-  
zotiazol-4- ó 5-sulfónico y ácido 6-metil-2-amino-1,3-benzo-  
tiazol-4- ó 5-sulfónico. El componente diazo preferido es el  
ácido 2-amino-1,3-benzotiazol-5-sulfónico.

Ejemplos de componentes de copulación adecuados in-  
cluyen: N,N-dibencilanilina, N,N-dibencil-m-toluidina, N,N-di-  
10 bencil-m-anisidina, N,N-dibencil-m-aminoacetanilida, N,N-di-  
bencil-m-aminobenzanilida, N,N-dibencil-m-cloroanilina, N,N-di-  
bencil-m-bromoanilina, N,N-di(o-, m- ó p-clorobencil)anilina,  
N,N-di(o-, m- ó p-nitrobencil)anilina, N,N-di(o-, m- ó p-me-  
tilbencil)anilina, N,N-di(o-, m- ó p-metoxibencil)anilina  
15 y N-bencil-N-(3-sulfobencil)anilina.

Las reacciones que conducen a la formación de los  
colorantes de la invención, pueden ser efectuadas utilizando  
condiciones que han sido suficientemente descritas en el ar-  
te anterior para tales reacciones. Similarmente, los coloran-  
tes pueden ser aislados por métodos conocidos y, como en el  
20 caso de otros colorantes que contienen grupos ácido sulfónico,  
es frecuentemente conveniente aislar y utilizar los colorantes  
en la forma de sus sales solubles en agua, particularmente  
sus sales de metal alcalino o de amonio y especialmente las  
sales sódicas. Deberá entenderse que la invención se relaciona  
25 tanto a los ácidos libres como a sus sales.

Los colorantes de ésta invención son adecuados  
para su aplicación en materiales textiles de poliamida tales  
como lana y seda pero especialmente a materiales textiles  
30 de poliamida sintética, por ejemplo nylon 66, nylon 6 y ny-  
lon 11, utilizando cualquiera de los métodos generales cono-  
cidos para la aplicación de colorantes ácidos a tales mate-

riales. Los colorantes proporcionan tonalidades naranja a roja que tienen un alto grado de fijación a tratamientos húmedos y a la luz.

5 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

10 Se disuelven 0,8 partes de nitrito sódico en 10 partes de ácido sulfúrico al 98°C a 25-35°C y se enfría la solución a 0°C. Se añaden 2,3 partes de ácido 2-amino-1,3-benzotiazol-5-sulfónico con agitación vigorosa y se mantiene la temperatura a 0°C durante la adición de 12,5 partes de agua. La mezcla se agita a 0°C durante 2 horas tras lo cual el ácido nitroso presente en exceso, es destruido por adición  
15 de ácido sulfámico.

La suspensión de la sal de diazonio se añade luego con agitación, a una mezcla helada de 2.73 partes de N,N-dibencilanilina finamente dividida y 100 partes de agua, continuándose la agitación durante 20 horas. El colorante  
20 cristalino precipitado, que está en la forma del ácido sulfónico libre, es recogido por filtración, lavado con agua y convertido en su sal sódica por tratamiento con hidróxido sódico. El colorante tiñe las fibras o géneros de poliamida sintética en un baño de teñido neutro o debilmente ácido en tonalidades rojo claro, que tienen buena fijación a la luz y  
25 excelente fijación a los tratamientos húmedos.

El ácido 2-amino-1,3-benzotiazol-5-sulfónico utilizado en éste ejemplo se preparará como sigue:

30 Se disuelven 24 partes de sal sódica del ácido 4-amino-3-nitrobencenosulfónico en 125 partes de ácido sulfónico

1 molar con agitación y la solución se enfria a 2°C y se diazota por adición lenta de una solución de nitrito sódico 2 molar. Se añaden después 15 partes de acetato sódico y la mezcla se añade a una solución agitada de 15,2 partes de tiocianato amónico y 0,5 partes de tiocianato cuproso disueltos en 200 partes de agua. Después de 2 horas, la evolución de nitrógeno ha cesado y no puede ser detectada en la mezcla de reacción la sal de diazonio. La totalidad de la mezcla se añade luego a una mezcla de 50 partes de limaduras de hierro, 100 partes de agua y 1 parte de ácido clorhídrico al 36 %, que ha sido previamente agitada y calentada a 95°C durante un periodo de 30 minutos, continuándose la agitación a 90-95°C durante 2 horas. La mezcla se alcaliniza por adición de 4 partes de carbonato sódico y se filtra. Los filtrados claros se acidifican por adición de ácido clorhídrico y el precipitado así formado es recogido por filtración, lavado con agua y secado a 120°C.

#### EJEMPLO 2

La N,N-dibencilanilina utilizada en el ejemplo 1, es reemplazada por 2,87 partes de N,N-dibencil-m-toluidina, con lo cual se obtiene un colorante que tinte las fibras de poliamida sintética o géneros en tonalidades rojo-azulado de similar elevada fijación.

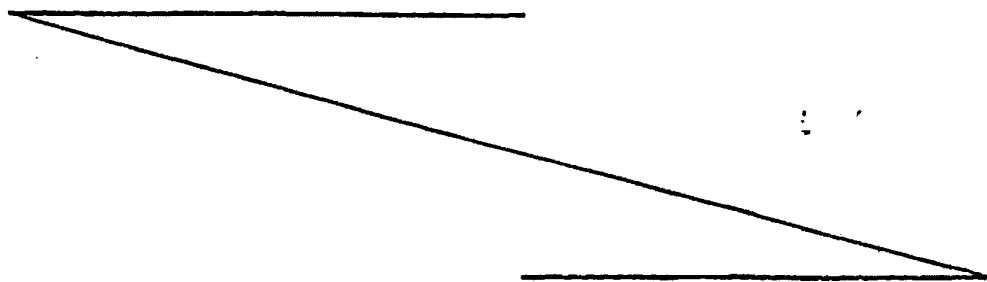
Reemplazando en el ejemplo 1 los componentes diazo y de copulación por los compuestos indicados en la tabla, se obtienen además colorantes que tinte la poliamida en tonalidades naranja a rojo.

Ejemplo	Componente diazo	Componente de copulación
3	ácido 2-amino-1,3-benzotiazol-5-sulfónico	N,N-dibencil-m-anisidina N,N-dibencil-m-aminoacetanilida
4	"	N,N-dibencil-m-aminobenzanilida
5	"	N,N-dibencil-m-cloroanilina
6	"	N,N-dibencil-2-metoxi-5-metil-anilina
7	"	N,N-dibencil-2-metoxi-5-acetil-aminoanilina
8	ácido 2-amino-1,3-benzotiazol-6-sulfónico	N,N-dibencilanilina
9	"	N,N-dibencil-m-toluidina
10	"	N,N-dibencil-m-aminobenzanilida
11	ácido 2-amino-6-cloro-1,3-benzotiazol-5-sulfónico	N,N-dibencil-m-toluidina
12	ácido 2-amino-6-metoxi-1,3-benzotiazol-5-sulfónico	N,N-dibencil-m-toluidina
13	ácido 2-amino-6-tiociano-1,3-benzotiazol-5-sulfónico	N,N-dibencil-m-toluidina
14	2-amino-1,3-benzotiazol	ácido 3-(N-bencil-N-3-metilfenil-aminometil)-benzenosulfónico
15	2-amino-6-cloro-1,3-benzotiazol.	"
16	2-amino-6-bromo-1,3-benzotiazol	"
17	2-amino-6-metil-1,3-benzotiazol	"
18	2-amino-6-metoxi-1,3-benzotiazol	"
19	2-amino-6-ciano-1,3-benzotiazol	"
20	2-amino-6-tiociano-1,3-benzotiazol	"
21	2-amino-6-metilsulfonil-1,3-benzotiazol	"

Ejemplo	Componente diazo	Componente de copulación
22	2-amino-6-(N,N-dimetilsulfamoi)-1,3-benzotiazol	ácido 3-(N-bencil-N-3-metilfenil-aminometil)-bencenosulfónico
23	2-amino-6-nitro-1,3-benzotiazol	"
24	2-amino-4,6-dicloro-1,3-benzotiazol	"
25	ácido 2-amino-1,3-benzotiazol-5-sulfónico	N,N-bis(2-clorofenilmetil)-anilina
26	"	N,N-bis(2-clorofenilmetil)-m-toluidina
27	"	N,N-bis(4-clorofenilmetil)-m-toluidina
28	"	N,N-bis(4-metilfenilmetil)-m-toluidina
29	2-amino-5-(N,N-dimetil-sulfamoi)1,3-benzotiazol	ácido 3-(N-bencil-N-3-metilfenil-aminometil)bencenosulfónico.

5 El ácido 3-(N-bencil-N-3-metilfenilaminometil)bencenosulfónico utilizado en algunos de los ejemplos, se obtiene por reacción de clorobencilo con ácido 3-(N-3-metilfenilaminometil)bencenosulfónico, que se obtiene por sulfonación de N-bencil-m-toluidina.

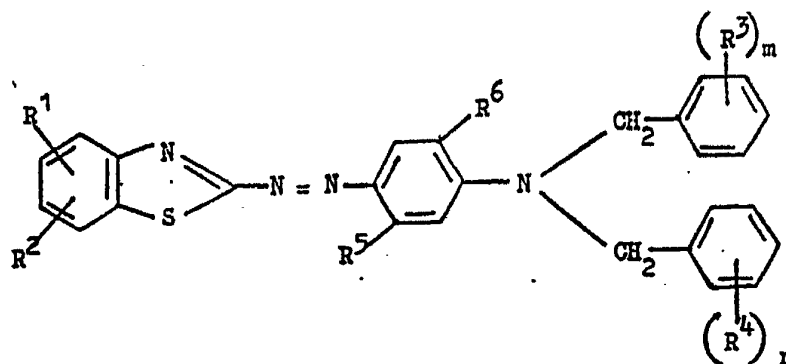
10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes monoazoicos solubles en agua, que en forma de los ácidos libres tienen la fórmula:

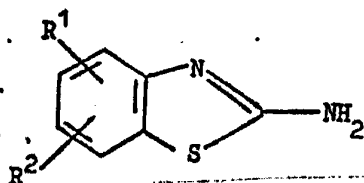
5



10

en donde cada uno de  $R^1$  y  $R^2$ , independientemente representan hidrógeno, alquilo inferior, ciano, halógeno, alcoxi inferior, nitro, tiociano, sulfo,  $-SO_2R^8$  en donde  $R^8$  significa quilo inferior,  $-SO_2NR^9R^{10}$  en donde  $R^9$  y  $R^{10}$  independientemente significan hidrógeno o alquilo inferior ó  $-COOR^{11}$  en donde  $R^{11}$  significa hidrógeno o alquilo inferior; cada uno de  $R^3$  y  $R^4$ , independientemente, representan hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo, alcoxi o sulfo;  $m$  y  $n$  tienen valores de 1 ó 2;  $R^5$  representa hidrógeno, halógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior ó acilamino;  $R^6$  representa hidrógeno, halógeno, alquilo inferior ó alcoxi inferior, con la condición de que solo uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  es sulfo; caracterizado porque comprende diazotar una amina primaria de fórmula:

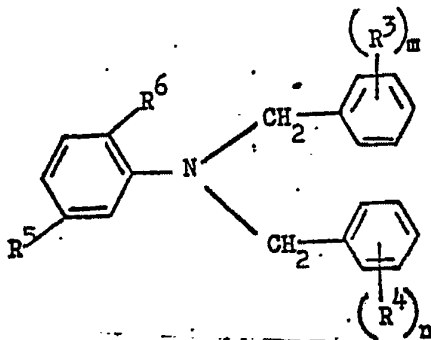
15



20

y copular el compuesto diazo resultante con una amina terciaria

de fórmula:



5

en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, m y n tienen los significados dados anteriormente, conteniendo la amina primaria y la amina terciaria conjuntamente un grupo ácido sulfónico solamente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina primaria es ácido 2-amino-1,3-benzotiazol-5-sulfónico.

10

3.- Procedimiento para la obtención de colorantes monoazoicos solubles en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 13 ABR. 1971

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PANDO  
p. p. Firmado: J. Suarez Diez