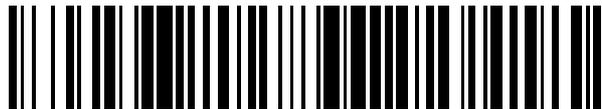


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 945**

51 Int. Cl.:

C09B 31/043 (2006.01)

C09B 29/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2004 PCT/EP2004/011590**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2005 WO05040283**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2004 E 04790444 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 1678259**

54 Título: **Colorantes azo dispersos**

30 Prioridad:

21.10.2003 GB 0324584

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.05.2017

73 Titular/es:

**DYSTAR COLOURS DISTRIBUTION GMBH
(100.0%)
Am Prime Parc 10-12
65479 Raunheim, DE**

72 Inventor/es:

HALL, NIGEL

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 611 945 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

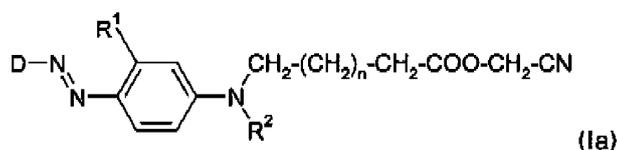
Colorantes azo dispersos

5 La presente invención se refiere al campo de los tintes dispersos.

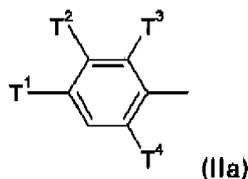
Colorantes dispersos que contienen grupos cianometil-éster se conocen por la bibliografía y se describen por ejemplo en GB 909,843, DE-A 2130992, DE 2 811 167, GB 1,457,532, GB 1,536,429, FR-A 1,531,147, US 3,776,898, JP 55161857, GB 1,351,381, GB 2,104,088, GB 2 335 924, EP 0 685 531 A1, WO 95/20014 y WO 99/50357.

El autor de la presente invención ha encontrado sorprendentemente que pueden obtenerse tinturas sobre poliéster con propiedades de solidez en húmedo muy satisfactorias si se utilizan colorantes seleccionados que contienen un grupo cianometiléster como se define a continuación.

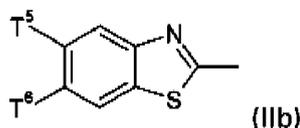
15 La presente invención reivindica colorantes de la fórmula (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie) o (If)



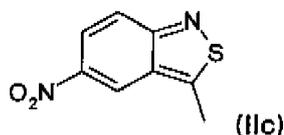
en donde
20 D es un grupo de la fórmula (IIa)



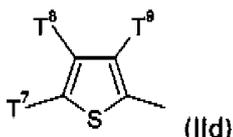
en donde
25 T¹, T² y T³ son, independientemente, hidrógeno, halógeno o nitro;
T⁴ es hidrógeno, halógeno, ciano o nitro;
en donde al menos uno de T¹, T², T³ y T⁴ no es hidrógeno; o un grupo de la fórmula (IIb)



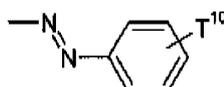
en donde
30 T⁵ es hidrógeno o halógeno; y
T⁶ es hidrógeno -SO₂CH₃, -SCN o nitro;
en donde al menos uno de T⁵ y T⁶ no es hidrógeno; o un grupo de la fórmula (IIc)



35 o un grupo de la fórmula (IId)

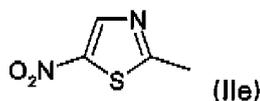


en donde
40 T⁷ es nitro, -CHO o un grupo de la fórmula



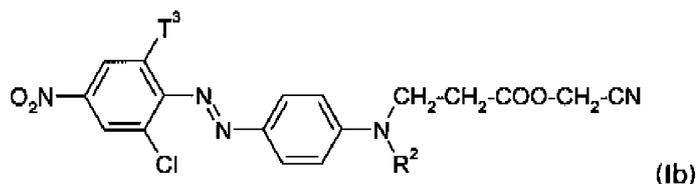
en donde T¹⁰ es -H, halógeno, nitro y ciano;
 T⁸ es hidrógeno o halógeno; y
 T⁹ es nitro, ciano, -COCH₃ o -COOT¹⁰, en donde T¹⁰ es (C₁-C₄)-alquilo; o un grupo de la fórmula (Ile)

5



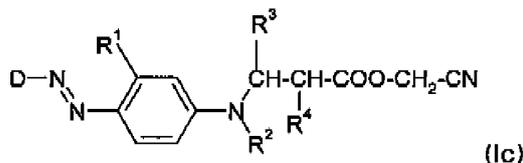
R¹ es (C₁-C₄)-alquilo,
 R² es (C₁-C₆)-alquilo insustituido, bencilo o feniletilo; y
 n es 0, 1 ó 2;
 o

10



15

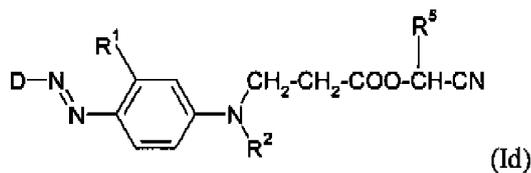
en donde
 T³ es bromo o cloro; y
 R² es (C₁-C₆)-alquilo insustituido, (C₁-C₆)-alquilo sustituido, bencilo o feniletilo;
 o



20

en donde
 D es un grupo de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIc), (IId) o (IIe) como se definen anteriormente en esta memoria;
 R¹ es hidrógeno, (C₁-C₄)-alquilo o -NCOR⁶, donde R⁶ es (C₁-C₄)-alquilo o fenilo;
 R² es como se define anteriormente en esta memoria; y
 R³ es hidrógeno y R⁴ es metilo o R³ es metilo y R⁴ es hidrógeno
 o

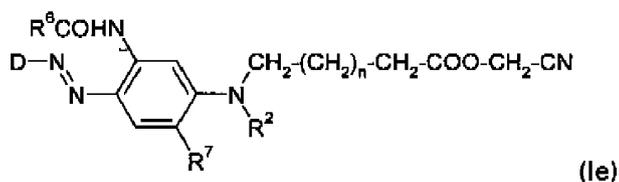
25



30

en donde
 D es un grupo de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIc), (IId) o (IIe) como se definen anteriormente en esta memoria;
 R¹ es como se define anteriormente en esta memoria;
 R² es como se define anteriormente en esta memoria; y
 R⁵ es metilo o fenilo;
 o

35



40

en donde

D es un grupo de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIc), (IId) o (IIe) como se definen anteriormente en esta memoria;

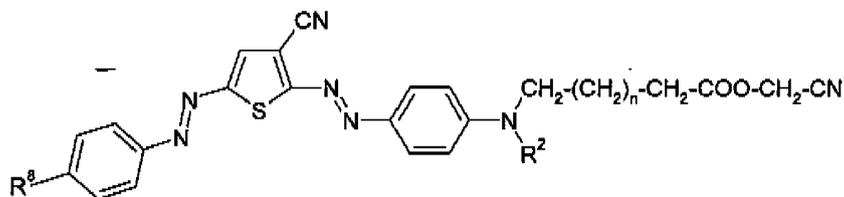
R² es como se define arriba;

R⁶ es (C₁-C₄)-alquilo o fenilo;

R⁷ es cloro, metoxi o etoxi; y

n es 0, 1 ó 2

o



(If)

en donde

R² es como se define anteriormente en esta memoria;

R⁶ es nitro; y

n es 0, 1 ó 2

con la salvedad de que

R² es (C₁-C₆)-alquilo insustituido si R¹ es metilo y n = 0.

Los grupos alquilo que representan R¹, R⁶ o T¹⁰ pueden ser de cadena lineal o ramificada y son preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, i-propilo o n-butilo. Lo mismo se aplica a los grupos alquilo que representan R², que pueden ser adicionalmente pentilo o hexilo. Los grupos alquilo sustituidos que representan R² están sustituidos preferiblemente con hidroxilo, (C₁-C₄)-alcoxi o halógeno. Los halógenos que representan T¹, T², T³, T⁴, T⁵ o T⁸ son preferiblemente cloro o bromo.

Ejemplos preferidos para D se derivan de las aminas siguientes:

2-nitroanilina, 3-nitroanilina, 4-nitroanilina, 2-cloro-4-nitroanilina, 4-cloro-2-nitroanilina, 2-bromo-4-nitroanilina, 2,6-dicloro-4-nitroanilina, 2,6-dibromo-4-nitroanilina, 2-cloro-6-bromo-4-nitroanilina, 2,5-dicloro-4-nitroanilina, 2-ciano-4-nitroanilina, 2-ciano-6-bromo-4-nitroanilina, 2-ciano-6-cloro-4-nitroanilina, 2,4-dinitroanilina, 2-cloro-4,6-dinitroanilina, 2-bromo-4,6-dinitroanilina, 2,6-diciano-4-nitroanilina, 2-ciano-4,6-dinitroanilina, 2-amino-5-nitrotiazol, 2-amino-3,5-dinitrotiofeno, 2-amino-3-etoxicarbonil-5-nitrotiofeno, 2-amino-3-acetil-5-nitrotiofeno, 2-amino-3-ciano-5-nitrotiofeno, 2-amino-3-ciano-4-cloro-5-formiltiofeno, 7-amino-5-nitrobencisotiazol, 2-amino-6-nitrobenzotiazol, 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol; 2-amino-6-tiocianato-benzotiazol, 2-amino-5,6-diclorobenzotiazol y 2-amino-6,7-diclorobenzotiazol (mixtura).

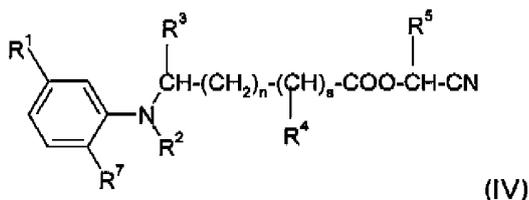
En colorantes especialmente preferidos de la fórmula (Ia) R¹ es metilo, R² es etilo y n es 0.

En colorantes especialmente preferidos de la fórmula (Ib) R² es etilo, bencilo o fenetilo.

Los compuestos de la fórmula I se pueden obtener por métodos usuales para la preparación de compuestos azo tales como por diazotación de una amina de la fórmula III



en donde D se define como se ha indicado arriba, y acoplamiento a un compuesto de fórmula IV



(IV)

en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁷ se definen como se ha indicado arriba.

Típicamente, la amina de la fórmula (III) puede diazotarse en un medio ácido, tal como ácido acético, propiónico o clorhídrico utilizando un agente de nitrosación tal como ácido nitrosilsulfúrico, nitrito de sodio o nitrito de metilo a una temperatura de -10 °C a 10 °C. El acoplamiento al compuesto de la fórmula (IV) puede realizarse por adición de la amina diazotada al compuesto de la fórmula (IV) en condiciones descritas en la bibliografía y conocidas para las

personas expertas. Después del acoplamiento, el compuesto de la fórmula (I) puede recuperarse de la mezcla de reacción por cualquier medio conveniente tal como filtración.

5 Los compuestos de las fórmulas (III) y (IV) son conocidos y se pueden obtener por métodos descritos en la bibliografía o conocidos para la persona experta.

10 Los compuestos de la fórmula (I) sutiles para tinción y estampación de materiales textiles sintéticos, particularmente materiales textiles poliéster y mezclas de fibras de los mismos con, por ejemplo, materiales celulósicos como algodón, a los cuales aquéllos imparten colores que tienen propiedades excelentes de solidez en húmedo.

15 La tinción de los géneros de fibra mencionados con los colorantes de la fórmula (I) puede realizarse de manera conocida per se, preferiblemente a partir de dispersiones acuosas, en caso apropiado en presencia de portadores, a temperatura comprendida entre 80 y 110 °C, por el proceso de agotamiento o por el proceso HT en un autoclave de tinción a 110 hasta 140 °C, y por el denominado proceso de termofijado, en el cual los géneros se fulardean con el licor de tinción y se fijan luego a aproximadamente 180 a 230 °C.

20 Los géneros de fibra mencionados pueden también estamparse de una manera conocida per se por un procedimiento en el cual los colorantes de la fórmula (I) se incorporan en una pasta de estampación y los géneros estampados con la pasta se tratan, en caso apropiado en presencia de un portador, con vapor HT, vapor presurizado o calor seco a temperaturas entre 180 y 230 °C para fijar el colorante.

Los colorantes de la fórmula (I) deberían estar presentes en la dispersión más fina posible en los licores de tinción y las pastas de estampación empleadas en las aplicaciones anteriores.

25 La dispersión fina de los colorantes se efectúa de una manera conocida per se por un procedimiento en el cual el colorante obtenido durante la preparación se suspende en un medio líquido, preferiblemente en agua, junto con agentes dispersantes, y la mezcla se expone a la acción de fuerzas de cizalladura, desmenuzándose mecánicamente las partículas originalmente presentes en tal grado que se consigue una superficie específica óptima y la sedimentación del colorante es lo más baja posible. El tamaño de partícula de los colorantes está comprendido por regla general entre 0,5 y 5 µm, siendo con preferencia aproximadamente 1 µm.

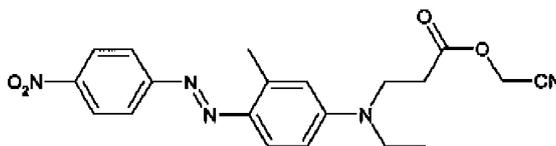
30 Los agentes dispersantes utilizados pueden ser no iónicos o aniónicos. Agentes dispersantes no iónicos son, por ejemplo, los productos de reacción de óxidos de alqueno, tales como, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno, con compuestos alquilables, tales como por ejemplo alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, fenoles, alquilfenoles y aminas de ácidos carboxílicos. Los agentes dispersantes aniónicos son, por ejemplo, ligninsulfonatos, alquil- o alquilaril-sulfonatos o alquilaril-poliglicol-ettersulfatos. Para la mayoría de los métodos de uso, las formulaciones de colorante así obtenidas deberían ser susceptibles de vertido. Por tanto, el contenido de colorante y agente dispersante está limitado en estos casos. En general, las dispersiones se llevan a un contenido de colorante de hasta 60 % en peso y un contenido de agente dispersante de hasta 25 % en peso. Por razones económicas, los contenidos de colorante no son usualmente inferiores a 15 % en peso.

45 Las dispersiones pueden comprender también otros adyuvantes, por ejemplo aquéllos que actúan como agentes oxidantes o agentes fungicidas. Tales agentes son bien conocidos en la técnica. La dispersión de colorante así obtenida puede utilizarse con gran ventaja para la preparación de pastas de estampación y licores de tinción.

50 Para ciertos campos de utilización, se prefieren formulaciones en polvo. Estos polvos comprenden el colorante, agentes dispersantes y otros adyuvantes, tales como, por ejemplo, agentes humectantes, agentes oxidantes, conservantes y agentes de eliminación de polvo. Un proceso de preparación preferido para formulaciones de colorantes pulverulentas comprende eliminar el líquido de las dispersiones de colorantes líquidas arriba descritas, por ejemplo por secado a vacío, liofilización, por secado en secadores de rodillos, pero preferiblemente por medio de secado por pulverización.

Ejemplo 1

55 4-(4-Nitrofenilazo)-3-metil-N-etil-N-(2-cianometoxi-carboniletíl)-anilina

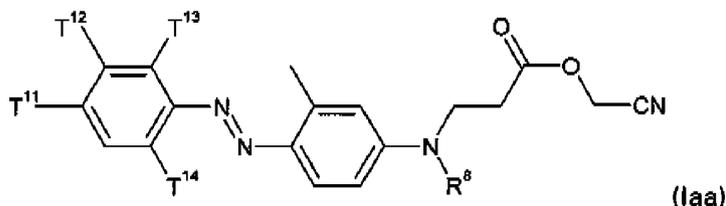


60 Se puso en agitación 4-nitroanilina (4,1 partes) a 6 °C con una mezcla de ácido acético y ácido propiónico 86:14 (50 partes). Se añadió ácido nitrosulfúrico de 40% (11,4 partes) por debajo de 5 °C y la mezcla se agitó durante 30 min. La solución del compuesto diazoico obtenida se añadió gradualmente a una mezcla agitada de acoplamiento de N- etil, N- (2-cianometoxicarboniletíl)-m- toluidina (7,3 partes), metanol (50 partes), agua (200 partes) y ácido

sulfámico (1 parte). Después de 2 horas, se aisló el producto por filtración, se lavó con agua fría y se secó para dar 4-(4-nitrofenilazo)-3-metil-N-etil-N-(2-cianometoxicarboniletil)-anilina (6,5 partes), $\lambda_{\max} = 486 \text{ nm}$ (acetona).

5 Cuando se aplicó a materiales poliéster a partir de una dispersión acuosa, se observaron tonos rojos con propiedades excelentes de solidez en húmedo y solidez a la luz.

Se prepararon los ejemplos siguientes de tintes de fórmula (Iaa):



10

por el procedimiento del Ejemplo 1 (véase Tabla 1)

Tabla 1

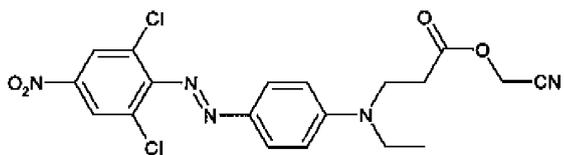
Ejemplo	T ¹¹	T ¹²	T ¹³	T ¹⁴	R ⁸	λ_{\max} (nm)
2	-H	-H	-NO ₂	-H	-C ₂ H ₅	479
3	-H	-NO ₂	-H	-H	-C ₂ H ₅	468
4	-NO ₂	-H	-Cl	-H	-C ₂ H ₅	508
5	-Cl	-H	-NO ₂	-H	-C ₂ H ₅	501
6	-NO ₂	-H	-Br	-H	-C ₂ H ₅	507
7	-NO ₂	-H	-Cl	-Cl	-C ₂ H ₅	450
8	-NO ₂	-H	-Br	-Br	-C ₂ H ₅	449
9	-NO ₂	-H	-Cl	-Br	-C ₂ H ₅	449
10	-NO ₂	-Cl	-H	-Cl	-C ₂ H ₅	518
11	-NO ₂	-H	-CN	-H	-C ₂ H ₅	534
12	-NO ₂	-H	-CN	-Br	-C ₂ H ₅	544
13	-NO ₂	-H	-CN	-Cl	-C ₂ H ₅	546
14	-NO ₂	-H	-NO ₂	-H	-C ₂ H ₅	535
15	-NO ₂	-H	-Br	-NO ₂	-C ₂ H ₅	542
16	-NO ₂	-H	-Cl	-NO ₂	-C ₂ H ₅	544
17	-NO ₂	-H	-CN	-CN	-C ₂ H ₅	582
18	-NO ₂	-H	-CN	-NO ₂	-C ₂ H ₅	590
19	-NO ₂	-H	-H	-H	-C ₄ H ₉	490
20	-NO ₂	-H	-Cl	-H	-C ₄ H ₉	513
21	-NO ₂	-H	-Cl	-Cl	-C ₄ H ₉	453
22	-NO ₂	-H	-Cl	-Br	-C ₄ H ₉	453
23	-NO ₂	-H	-Br	-Br	-C ₄ H ₉	452
24	-NO ₂	-H	-CN	-H	-C ₄ H ₉	539
25	-NO ₂	-H	-NO ₂	-H	-C ₄ H ₉	540
26	-NO ₂	-H	-CN	-Br	-C ₄ H ₉	549
27	-NO ₂	-H	-CN	-Cl	-C ₄ H ₉	548
28	-NO ₂	-H	-Br	-NO ₂	-C ₄ H ₉	548
29	-NO ₂	-H	-Cl	-NO ₂	-C ₄ H ₉	549

ES 2 611 945 T3

Ejemplo	T ¹¹	T ¹²	T ¹³	T ¹⁴	R ⁸	λmax (nm)
30	-H	-H	-NO ₂	-H	-C ₄ H ₉	483
31	-NO ₂	-H	-CN	-CN	-C ₄ H ₉	586
32	-NO ₂	-H	-H	-H	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	479
33	-NO ₂	-H	-NO ₂	-H	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	530
34	-H	-H	-NO ₂	-H	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	470
35	-H	-NO ₂	-H	-H	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	460
36	-NO ₂	-H	-Cl	-H	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	498
37	-NO ₂	-H	-Cl	-Cl	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	446
38	-NO ₂	-H	-Br	-Br	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	445
39	-NO ₂	-H	-Br	-Cl	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	444
40	-NO ₂	-H	-CN	-H	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	528
41	-NO ₂	-H	-CN	-Br	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	539
42	-NO ₂	-H	-CN	-Cl	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	539
43	-NO ₂	-H	-Br	-NO ₂	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	538
44	-NO ₂	-H	-Cl	-NO ₂	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	537
45	-NO ₂	-H	-CN	-NO ₂	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	580
46	-NO ₂	-H	-CN	-CN	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	577
47	-NO ₂	-H	-H	-H	-C ₃ H ₇	487
48	-NO ₂	-H	-Cl	-H	-C ₃ H ₇	509
49	-NO ₂	-H	-Cl	-Cl	-C ₃ H ₇	452
50	-NO ₂	-H	-Cl	-Br	-C ₃ H ₇	451
51	-NO ₂	-H	-Br	-Br	-C ₃ H ₇	452
52	-NO ₂	-H	-CN	-H	-C ₃ H ₇	536
53	-NO ₂	-H	-NO ₂	-H	-C ₃ H ₇	537
54	-NO ₂	-H	-CN	-Br	-C ₃ H ₇	546
55	-NO ₂	-H	-CN	-Cl	-C ₃ H ₇	548
56	-NO ₂	-H	-Br	-NO ₂	-C ₃ H ₇	544
57	-NO ₂	-H	-Cl	-NO ₂	-C ₃ H ₇	545
58	-H	-H	-NO ₂	-H	-C ₃ H ₇	480
59	-NO ₂	-H	-CN	-CN	-C ₃ H ₇	584
60	-NO ₂	-H	-Cl	-H	-CH ₃	504
61	-NO ₂	-H	-CN	-H	-CH ₃	529
62	-NO ₂	-H	-Cl	-CN	-CH ₃	543
63	-NO ₂	-H	-Br	-CN	-CH ₃	542
64	-NO ₂	-H	-Br	-NO ₂	-CH ₃	539

Ejemplo 66

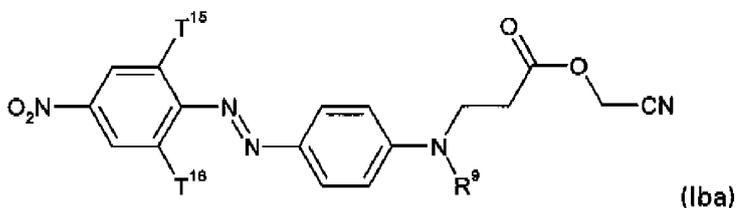
5 4-(2,6-Dicloro-4-nitrofenilazo)-N-etil-N-(2-cianometoxi-carboniletíl)-anilina



5 Se puso en agitación 2,6-dicloro-4-nitroanilina (6,2 partes) a 5 °C con una mezcla de ácido acético y ácido propiónico 86:14 (40 partes). Se añadió ácido nitrosulfúrico de 40 % (11,4 partes) por debajo de 5 °C y la mezcla se agitó durante 30 min. La solución del compuesto diazoico se añadió gradualmente a una mezcla agitada de acoplamiento de N-etil, N-2-(cianometoxicarboniletil)-anilina (8,3 partes), metanol (50 partes), agua (300 partes) y ácido sulfámico (1 parte). Después de 1 hora, el producto se aisló por filtración, se lavó con agua fría y se secó para dar 4-(2,6-dicloro-4-nitrofenilazo)-N-etil-N-(2-cianometoxicarboniletil)-anilina (9,5 partes) $\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ nm}$ (acetona).

10 Cuando se aplicó a materiales poliéster en dispersión acuosa, se observaron tonos de color amarillo oscuro con propiedades excelentes de solidez en húmedo y solidez a la luz.

Se prepararon los ejemplos siguientes de tintes de fórmula (Iba)



15

por el procedimiento del Ejemplo 65 (véase Tabla 2)

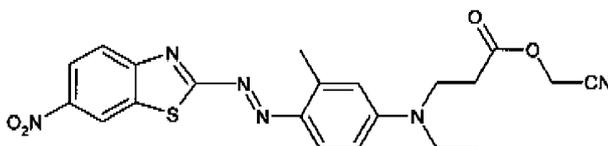
20

Tabla 2

Ejemplo	T ¹⁵	T ¹⁶	R ⁹	λ_{max} (nm)
66	-Cl	-Cl	-C ₃ H ₇	433
67	-Cl	-Cl	-C ₄ H ₉	434
68	-Cl	-Cl	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	420
69	-Cl	-Cl	-CH ₃	425
70	-Cl	-Br	-C ₂ H ₅	430
71	-Cl	-Br	-C ₃ H ₇	431
72	-Cl	-Br	-C ₄ H ₉	433
73	-Cl	-Br	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	420
74	-Cl	-Br	-CH ₃	424
75	-Br	-Br	-C ₂ H ₅	430
76	-Br	-Br	-C ₃ H ₇	432
77	-Br	-Br	-C ₄ H ₉	431
78	-Br	-Br	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	421
79	-Br	-Br	-CH ₃	424

Ejemplo 80

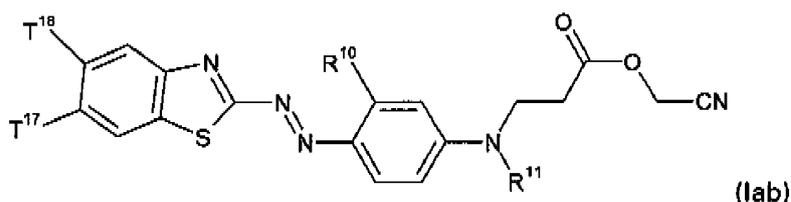
25 4-(6-Nitrobenzotiazol-il-azo)-3-metil-N-etil-N-(2-cianometoxicarboniletil) anilina



Se puso en agitación 2-amino-6-nitrobenzotiazol (3,9 partes) a 5°C con una mezcla de ácido acético y ácido propiónico 86:14 (40 partes). Se añadió ácido nitrosilsulfúrico de 40% (7,6 partes) por debajo de 5°C y la mezcla se agitó durante 1 hora. Se añadió gradualmente la solución del compuesto diazoico a una mezcla agitada de acoplamiento de N-etil, N-(2-cianometoxicarboniletíl)-m-toluidina (5,9 partes), metanol (25 partes), agua (200 partes) y ácido sulfámico (0,5 partes). Después de 1 hora, se aisló el producto por filtración, se lavó con agua fría, y se secó para dar 4-(6-nitrobenzotiazol-il-azo)-3-metil-N-etil-N-(2-cianometoxicarbonil-etil)anilina (2,4 partes) $\lambda_{\max} = 545\text{nm}$ (acetona).

Quando se aplicó a materiales poliéster en suspensión acuosa, se observaron tonos rubí con propiedades excelentes de solidez en húmedo y solidez a la luz.

Se prepararon los ejemplos siguientes de tintes de fórmula (lab):



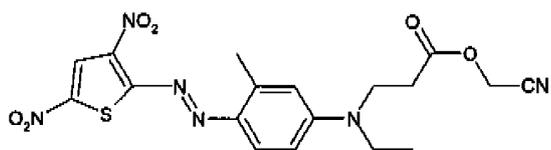
por el procedimiento del Ejemplo 80 (véase Tabla 3)

Tabla 3

Ejemplo	T ¹⁷	T ¹⁸	R ¹⁰	R ¹¹	λ_{\max} nm
81	-SO ₂ CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₃	527
82	-NO ₂	-H	-CH ₃	-CH ₃	543
83	-NO ₂	-H	-CH ₃	-C ₃ H ₇	545
84	-NO ₂	-H	-CH ₃	-C ₄ H ₉	548
85	-NO ₂	-H	-CH ₃	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	538
86	-SO ₂ CH ₃	-H	-CH ₃	-C ₃ H ₇	531
87	-SO ₂ CH ₃	-H	-CH ₃	-C ₄ H ₉	533
88	-SO ₂ CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	525
89	-SCN	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	534
90	-SCN	-H	-CH ₃	-CH ₃	530
91	-SCN	-H	-CH ₃	-C ₃ H ₇	535
92	-SCN	-H	-CH ₃	-C ₄ H ₉	537
93	-SCN	-H	-CH ₃	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	529
94	-NO ₂	-H	-H	-C ₄ H ₉	535
95	-NO ₂	-H	-H	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	525
96	-SCN	-H	-H	-C ₄ H ₉	523
97	-SCN	-H	-H	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	516
98	-SO ₂ CH ₃	-H	-H	-C ₄ H ₉	521
99	-SO ₂ CH ₃	-H	-H	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	512

Ejemplo 100

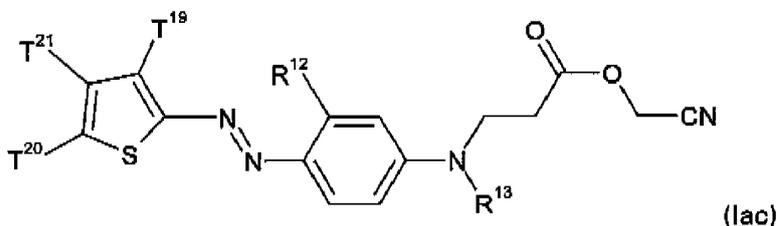
4-(3,5-Dinitrofen-il-azo)-3-metil-N-etil-N-(2-cianometoxicarboniletíl)-anilina



Se puso en agitación 2-amino-3,5-dinitrofenol (3,1 partes) a 5 °C con una mezcla de ácido acético y ácido propiónico 86:14 (50 partes). Se añadió ácido nitrosulfúrico de 40 % (5,7 partes) por debajo de 5 °C y la mezcla se agitó durante 30 min. La solución del compuesto diazoico se añadió gradualmente a una mezcla agitada de acoplamiento de N-etil, N-(2-cianometoxicarboniletil)-m-toluidina (4,0 partes), acetona (50 partes), agua (300 partes) y ácido sulfámico (0,5 partes). Después de 1 hora, se aisló el producto por filtración, se lavó con agua fría y se secó para dar 4-(3,5-dinitrothiophenylazo)-3-metil-N-etil-N-(2-cianometoxicarboniletil)-anilina (3,0 partes) $\lambda_{max} = 640$ nm (acetona).

Cuando se aplicó a materiales poliéster en dispersión acuosa, se observaron tonos azules con propiedades excelentes de solidez en húmedo y solidez a la luz.

Se prepararon los ejemplos siguientes de tintes de fórmula (Iac):



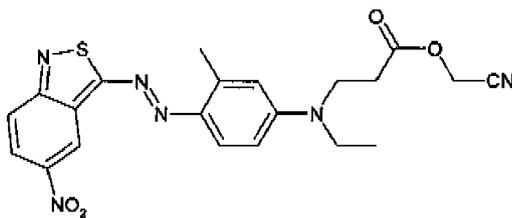
por el procedimiento del Ejemplo 100 (véase Tabla 4)

Tabla 4

Ejemplo	T ¹⁹	T ²⁰	T ²¹	R ¹²	R ¹³	λ_{max} (nm)
101	-NO ₂	-NO ₂	-H	-H	-C ₂ H ₅	620
102	-NO ₂	-NO ₂	-H	-H	-C ₄ H ₉	625
103	-NO ₂	-NO ₂	-H	-H	-C ₃ H ₇	622
104	-NO ₂	-NO ₂	-H	-H	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	611
105	-NO ₂	-NO ₂	-H	-CH ₃	-C ₄ H ₉	645
106	-NO ₂	-NO ₂	-H	-CH ₃	-C ₃ H ₇	640
107	-NO ₂	-NO ₂	-H	-CH ₃	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	632
108	-COOC ₂ H ₅	-NO ₂	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	595
109	-COOC ₂ H ₆	-NO ₂	-H	-H	-C ₄ H ₉	583
110	-COCH ₃	-NO ₂	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	599
111	-COCH ₃	-NO ₂	-H	-CH ₃	-C ₄ H ₉	603
112	-COCH ₃	-NO ₂	-H	-H	-C ₄ H ₉	585
113	-CN	-NO ₂	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	604
114	-CN	-NO ₂	-H	-CH ₃	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	595
115	-CN	-CHO	-Cl	-CH ₃	-C ₂ H ₅	585
116	-CN	-CHO	-Cl	-CH ₃	-C ₄ H ₉	591
117	-CN	-CHO	-Cl	-H	-C ₄ H ₉	679
118	-COOC ₂ H ₅	-NO ₂	-H	-H	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	565
119	-COOC ₂ H ₅	-NO ₂	-H	-CH ₃	-C ₄ H ₉	601

Ejemplo 120

4-(5-Nitrobenzisotiazolil-azo)-3-metil-N-etil-N-(2-cianometoxicarboniletil)-anilina

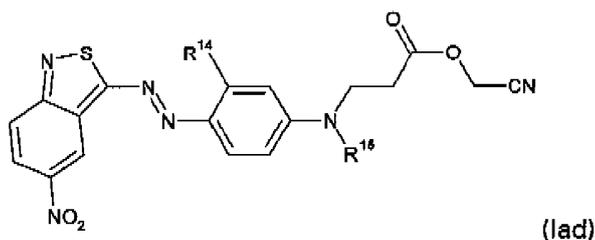


5 Se añadió 7-amino- 5-nitrobenzothiazol (2,9 partes) a una mezcla de ácido sulfúrico de 98 % (15 partes) y ácido fosfórico (4 partes) con agitación a la temperatura ambiente. La mezcla se calentó a 55 °C y se agitó a dicha temperatura durante 30 min. Se añadió ácido nitrosulfúrico de 40% (6,1 partes) por debajo de 5 °C y la mezcla se agitó durante 2 horas.

10 Se añadió gradualmente la solución del compuesto diazoico a una mezcla agitada de acoplamiento de N-etil, N-(2-cianometoxycarboniletil)-m-toluidina (4,8 partes), acetona (50 partes), agua (100 partes) y ácido sulfámico (0,5 partes). Se añadió acetato de sodio hasta aumentar el pH a 4,0 y la mezcla se agitó durante 1 hora. El producto se aisló por filtración, se lavó con agua fría y se secó para dar 4-(5-nitrobenzothiazol-2-il-azo)-3-metil-N-etil-N-(2-cianometoxycarboniletil)-anilina (2,4 partes) $\lambda_{max} = 601 \text{ nm}$ (acetona).

15 Cuando se aplicó a materiales poliéster en dispersión acuosa, se observaron tonos azules con propiedades excelentes de solidez en húmedo y solidez a la luz.

Se prepararon los ejemplos siguientes de tintes de fórmula (Iad)



20

por el procedimiento del Ejemplo 120 (véase Tabla 5)

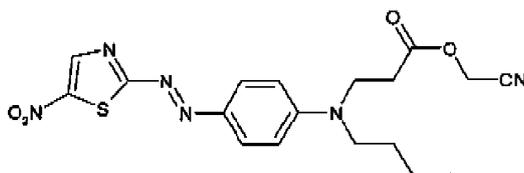
Tabla 5

Ejemplo	R ¹⁴	R ¹⁵	λ_{max} (nm)
121	-H	-C ₂ H ₅	588
122	-H	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	578
123	-H	-C ₄ H ₉	589
124	-CH ₃	-C ₃ H ₇	603
125	-CH ₃	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	593
126	-CH ₃	-C ₄ H ₉	608

25

Ejemplo 127

4-(5-Nitrotiazol-2-il-azo)-N-butil-N-(2-cianometoxi-carboniletil)-anilina



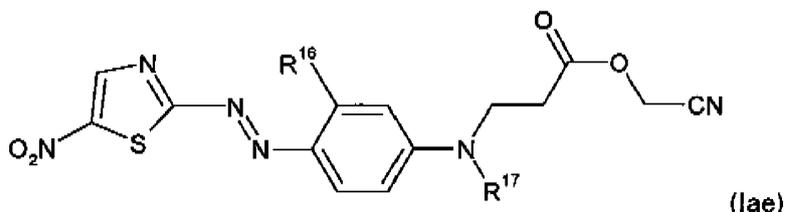
30

35 Se puso en agitación 2-amino-5-nitrotiazol (2,9 partes) a 5 °C con una mezcla de ácido acético y ácido propiónico 86:14 (50 partes). Se añadió ácido nitrosulfúrico de 40% (7,0 partes) por debajo de 5 °C y la mezcla se agitó durante 30 min. Se añadió gradualmente la solución del compuesto diazoico a una mezcla agitada de acoplamiento de N-butil, N-2 (cianometoxycarboniletil)-anilina (5,2 partes), acetona (50 partes), agua (200 partes) y ácido sulfámico

(0,5 partes). Después de 1 hora, el producto se aisló por filtración, se lavó con agua fría y se secó para dar 4-(5-nitrotiazol-2-il-azo)-N-butil-N-(2-cianometoxicarboniletil)-anilina (2,9 partes) $\lambda_{max} = 571 \text{ nm}$ (acetona).

5 Cuando se aplicó a materiales poliéster en dispersión acuosa, se observaron tonos azules con propiedades excelentes de solidez en húmedo y solidez a la luz.

Se prepararon los ejemplos siguientes de tintes de fórmula (Iae)



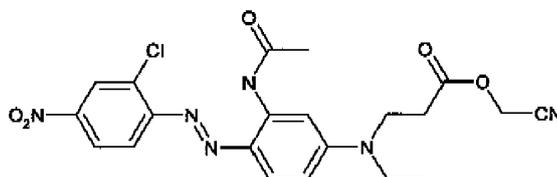
10 por el procedimiento del Ejemplo 127 (véase Tabla 6)

Tabla 6

Ejemplo	R ¹⁶	R ¹⁷	λ_{max} (nm)
128	-CH ₃	-C ₂ H ₅	575
129	-CH ₃	-C ₄ H ₉	582
130	-CH ₃	-CH ₂ [C ₆ H ₅]	669

15 Ejemplo 131

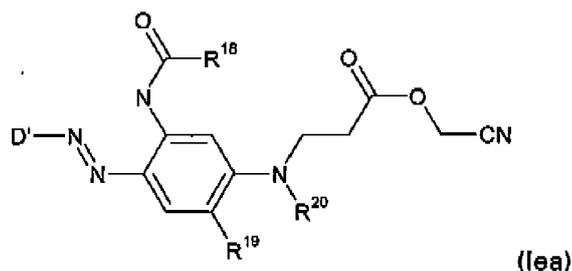
4-(2-Cloro-4-nitrofenilazo)-3-acetilamino-N-etil-N-(2-cianometoxicarboniletil)-anilina



20 Se puso en agitación 2-cloro-4-nitroanilina (3,5 partes) a 5 °C con una mezcla de ácido acético y ácido propiónico 86:14 (40 partes). Se añadió ácido nitrosilsulfúrico de 40% (7,0 partes) por debajo de 5 °C y la mezcla se agitó durante 30 min. La solución del compuesto diazoico se añadió gradualmente a una mezcla agitada de acoplamiento de 3-(N-etil, N- cianometoxicarboniletil)-amino-acetanilida (6,3 partes), metanol (40 partes), agua (200 partes) y ácido sulfámico (1 parte). Después de 2 horas, se aisló el producto por filtración, se lavó con agua fría y se secó para dar 4-(2-cloro-4-nitrofenilazo)-3-acetilamino-N-etil-N-(2-cianometoxi-carboniletil)-anilina (4,1 partes) $\lambda_{max} = 525 \text{ nm}$ (acetona).

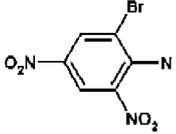
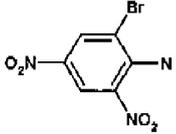
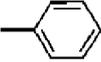
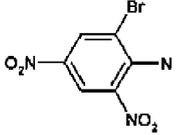
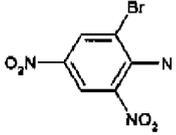
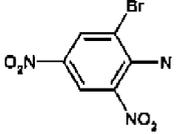
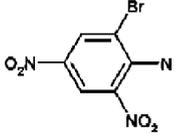
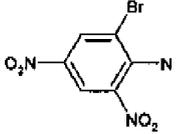
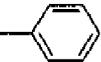
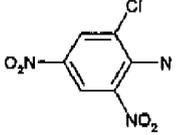
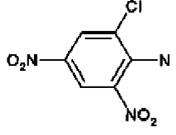
30 Cuando se aplicó a materiales poliéster en dispersión acuosa, se observaron tonos de color rubí con propiedades excelentes de solidez en húmedo y solidez a la luz.

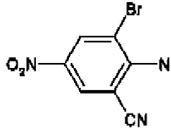
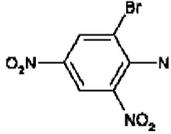
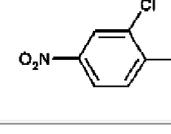
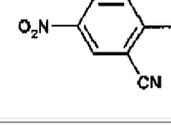
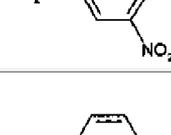
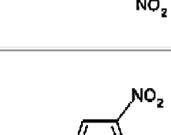
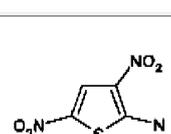
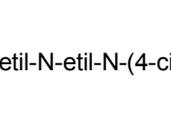
Se prepararon los ejemplos siguientes de tintes de fórmula (Iea):



35 por el procedimiento del Ejemplo 131 (véase Tabla 7)

Tabla 7

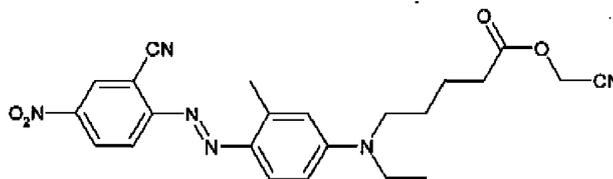
Ejemplo	D'	R ¹⁸	R ¹⁹	R ²⁰	λ_{max} (nm)
132		-CH ₃	-H	-C ₂ H ₅	550
133			-H	-C ₂ H ₆	553
134		-CH ₃	-H	-C ₄ H ₉	552
135		-C ₂ H ₅	-H	-C ₂ H ₅	550
136		-CH ₃	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	596
137		-CH ₃	-OCH ₃	-C ₄ H ₉	603
138			-OCH ₃	-H	600
139		-C ₂ H ₅	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	596
140		-CH ₃	-H	-C ₄ H ₉	551
141		-CH ₃	-H	-C ₂ H ₅	574

Ejemplo	D'	R ¹⁸	R ¹⁹	R ²⁰	λ _{max} (nm)
					
142		-C ₂ H ₅	-H	-C ₂ H ₅	550
143		-CH ₃	-H	-C ₄ H ₉	525
144		-CH ₃	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	628 comprobar
145		-CH ₃	-H	-C ₂ H ₅	539
146		-CH ₃	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	574
147		-CH ₃	-H	-C ₂ H ₅	634
148		-CH ₃	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	660

Ejemplo 149

4-(2-Ciano-4-nitrofenilazo)-3-metil-N-etil-N-(4-cianometoxycarbonilbutil)-anilina

5



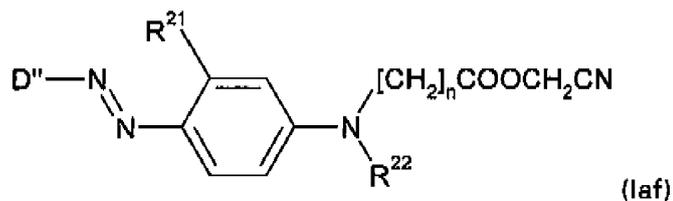
Se puso en agitación 2-ciano-4-nitroanilina (3,2 partes) a 5 °C con una mezcla de ácido acético y ácido propiónico 86:14 (50 partes). Se añadió ácido nitrosulfúrico de 40% (7,6 partes) por debajo de 5 °C y la mezcla se agitó

durante 30 minutos. La solución del compuesto diazoico se añadió gradualmente a una mezcla agitada de acoplamiento de N-etil, N-(4-cianometoxicarbonilbutil)-m-toluidina (6,0 partes), metanol (50 partes), agua (200 partes) y ácido sulfámico (1 parte). Después de 2 horas, se aisló el producto por filtración, se lavó con agua fría y se secó para dar 4-(2-ciano-4-nitrofenilazo)-3-metil-N-etil-N-(4-cianometoxicarbonilbutil)-anilina (5,3 partes) $\lambda_{\max} = 548$ nm (acetona).

5

Cuando se aplicó a materiales poliéster en dispersión acuosa, se observaron tonos rubí con propiedades excelentes de solidez en húmedo y solidez a la luz.

10 Se prepararon los ejemplos siguientes de tintes de fórmula (Iaf)



por el procedimiento del Ejemplo 149 (véase Tabla 8)

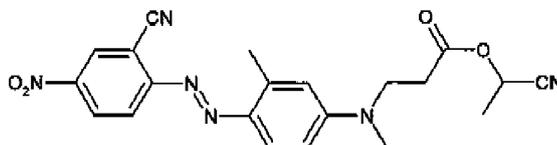
15

Tabla 8

Ejemplo	D''	R ²¹	R ²²	n	λ_{\max} (nm)
150		-CH ₃	-C ₂ H ₅	4	649
151		-CH ₃	-C ₂ H ₆	3	642
152		-CH ₃	-C ₂ H ₅	4	561
153		-CH ₃	-C ₂ H ₅	3	556
154		-CH ₃	-C ₃ H ₇	3	558
155		-CH ₃	-C ₂ H ₅	4	548
156		-CH ₃	-C ₂ H ₅	3	536

Ejemplo 157

4-(2-Ciano-4-nitrofenilazo)-3-metil-N- etil-N-(2-(1-cianoetoxi)-carboniletil)-anilina



5

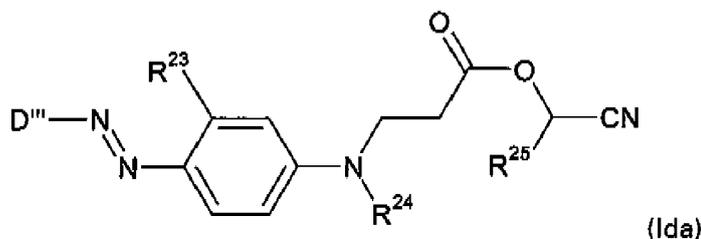
10

Se puso en agitación 2-ciano-4-nitroanilina (2,1 partes) a 5 °C con una mezcla de ácido acético y ácido propiónico 86:14 (40 partes). Se añadió ácido nitrosulfúrico de 40% (4,9 partes) por debajo de 5 °C y la mezcla se agitó durante 30 minutos. La solución del compuesto diazoico se añadió gradualmente a una mezcla agitada de acoplamiento de N-etil, N- (2-(1-cianoetoxi) carboniletil)-m- toluidina (3,7 partes), acetona (50 partes), agua (300 partes) y ácido sulfámico (1 parte). Después de 2 horas se aisló el producto por filtración, se lavó con agua fría y se secó para dar 4-(2-ciano-4-nitrofenilazo)-3-metil-N-etil-N-(2-(1-cianoetoxi) carboniletil)-anilina (3,5 partes) λ_{max} = 534 nm (acetona).

15

Cuando se aplicó a materiales poliéster en dispersión acuosa, se observaron tonos rubí con propiedades excelentes de solidez en húmedo y solidez a la luz.

Se prepararon los ejemplos siguientes de tintes de fórmula (Ia)



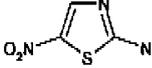
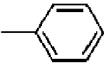
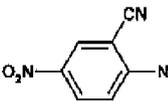
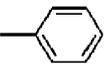
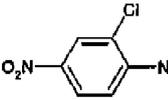
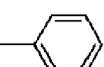
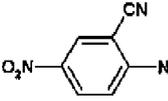
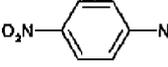
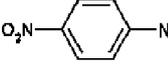
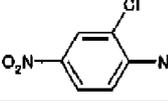
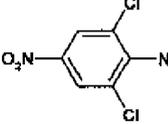
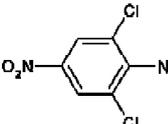
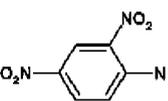
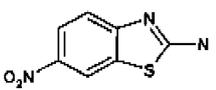
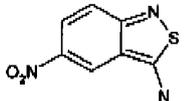
20

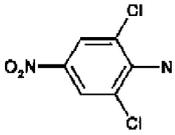
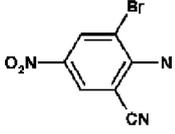
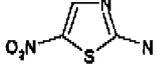
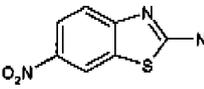
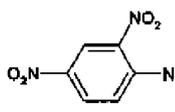
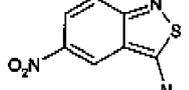
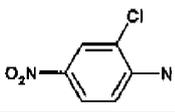
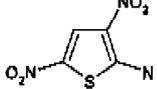
por el procedimiento del Ejemplo 157 (véase Tabla 9)

Tabla 9

Ejemplo	D'''	R ²³	R ²⁴	R ²⁶	λ_{max} (nm)
158		-CH ₃	-C ₂ H ₅		533
159		-CH ₃	-C ₂ H ₅		544
160		-CH ₃	-C ₂ H ₅		507
161		-CH ₃	-C ₂ H ₅		446
162		-CH ₃	-C ₂ H ₅		580

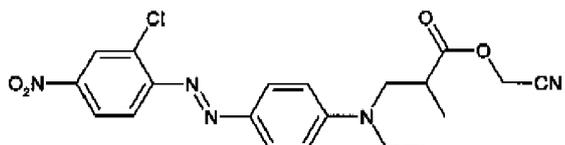
ES 2 611 945 T3

Ejemplo	D'''	R ²³	R ²⁴	R ²⁶	λ _{max} (nm)
					
163		-H	-C ₂ H ₅		523
164		-H	-C ₂ H ₅		494
165		-H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	522
166		-H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	473
167		-H	-C ₄ H ₉	-CH ₃	480
168		-H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	494
169		-H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	439
170		-H	-C ₄ H ₉	-CH ₃	441
171		-H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	521
172		-H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	533
173		-H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	590

Ejemplo	D ^{'''}	R ²³	R ²⁴	R ²⁶	λ_{\max} (nm)
174		-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	449
175		-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	544
176		-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	581
177		-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	544
178		-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	533
179		-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	601
180		-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	506
181		-H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	640

Ejemplo 182

5 4-(2-Cloro-4-nitrofenilazo)-N-etil-N-(2-cianometoxi-carbonilpropil)-anilina



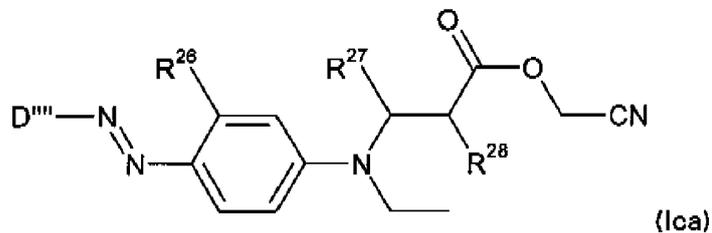
Se puso en agitación 2-cloro-4-nitroanilina (partes) a 5 °C con una mixtura de ácido acético y ácido propiónico 86:14 (40 partes). Se añadió ácido nitrosilsulfúrico de 40% (4,9 partes) por debajo de 5 °C y la mixtura se agitó durante 30 minutos. Se añadió gradualmente la solución del compuesto diazoico a una mixtura agitada de acoplamiento de N-etil, N-2-(cianometoxicarbonilpropil)-anilina (partes), acetona (50 partes), agua (300 partes) y ácido sulfámico (1 parte). Después de 2 horas, se aisló el producto por filtración, se lavó con agua fría y se secó para dar 4-(2-cloro-4-nitrofenilazo)-N-etil-N-(2-cianometoxicarbonilpropil)-anilina (3,5 partes) λ_{\max} = (534 nanómetros (acetona)).

15

Cuando se aplicó a materiales poliéster en dispersión acuosa, se observaron tonos rojos con propiedades excelentes de solidez en húmedo y solidez a la luz.

Se prepararon los ejemplos siguientes de tintes de fórmula (Ica)

5



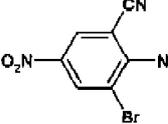
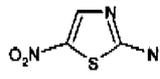
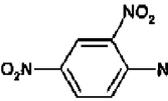
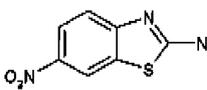
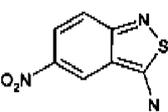
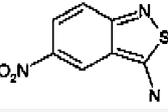
por el procedimiento del Ejemplo 182 (véase Tabla 10)

10

Tabla 10

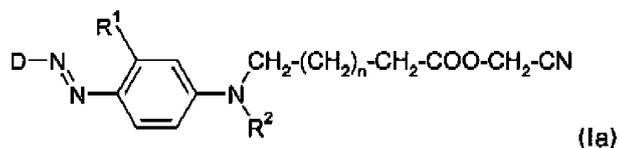
Ejemplo	D'''	R ²⁶	R ²⁷	R ²⁸	λ _{max} (nm)
183		-H	-H	-CH ₃	521
184		-H	-H	-CH ₃	473
185		-H	-H	-CH ₃	440
186		-H	-H	-CH ₃	521
187		-H	-H	-CH ₃	569
188		-CH ₃	-H	-CH ₃	505
189		-CH ₃	-H	-CH ₃	448
190		-CH ₃	-H	-CH ₃	532
191		-CH ₃	-H	-CH ₃	541

ES 2 611 945 T3

Ejemplo	D ^{'''}	R ²⁶	R ²⁷	R ²⁸	λ _{max} (nm)
					
192		-CH ₃	-H	-CH ₃	579
193		-CH ₃	-H	-CH ₃	525
194		-CH ₃	-H	-CH ₃	541
195		-CH ₃	-H	-CH ₃	599
196		-H	-H	-CH ₃	588

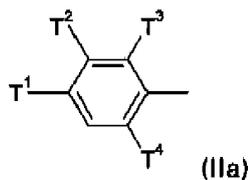
REIVINDICACIONES

1. Colorante de la fórmula (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie) o (If)



en donde

D es un grupo de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIc), (IId) o (IIe):

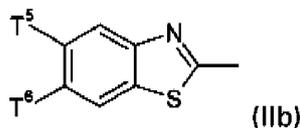


en donde

T¹, T² y T³ son, independientemente, hidrógeno, halógeno o nitro;

T⁴ es hidrógeno, halógeno, ciano o nitro;

en donde al menos uno de T¹, T², T³ y T⁴ no es hidrógeno;

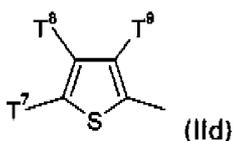
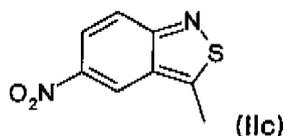


en donde

T⁵ es hidrógeno o halógeno; y

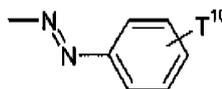
T⁶ es hidrógeno, -SO₂CH₃, -SCN o nitro;

en donde al menos uno de T⁵ y T⁶ no es hidrógeno;



en donde

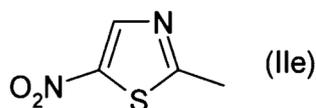
T⁷ es nitro, -CHO o un grupo de la fórmula



en donde T¹⁰ es -H, halógeno, nitro y ciano;

T⁸ es hidrógeno o halógeno; y

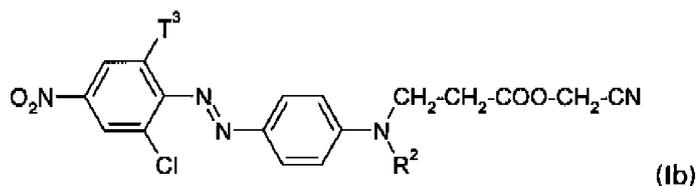
T⁹ es nitro, ciano, -COCH₃ o -COOT¹⁰, en donde T¹⁰ es (C₁-C₄)-alquilo;



R¹ es (C₁-C₄)-alquilo,

R² es (C₁-C₆)-alquilo insustituido, bencilo o feniletilo; y

n es 0, 1 ó 2; o

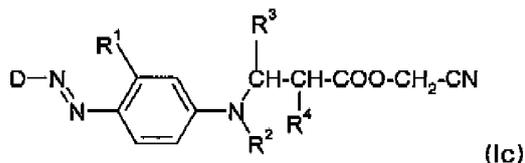


en donde

T³ es bromo o cloro; y

R² es (C₁-C₆)-alquilo insustituido, (C₁-C₆)-alquilo sustituido, bencilo o feniletilo; o

5



en donde

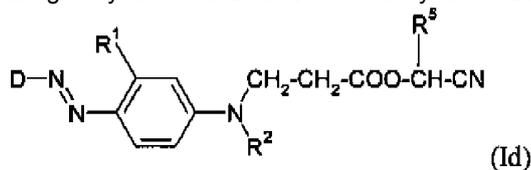
D es un grupo de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIc), (IId) o (IIe) como se definen anteriormente en esta memoria;

R¹ es hidrógeno, (C₁-C₄)-alquilo o -NCOR⁶, donde R⁶ es (C₁-C₄)-alquilo o fenilo;

R² es como se define anteriormente en esta memoria; y

R³ es hidrógeno y R⁴ es metilo o R³ es metilo y R⁴ es hidrógeno; o

10



15

en donde

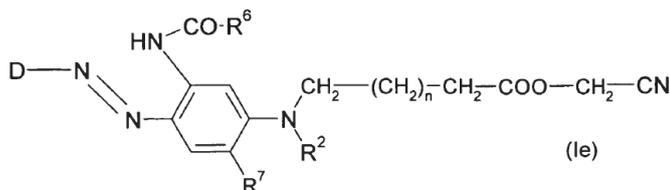
D es un grupo de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIc), (IId) o (IIe) como se definen anteriormente en esta memoria;

R¹ es como se define anteriormente en esta memoria;

R² es como se define anteriormente en esta memoria; y

R⁵ es metilo o fenilo; o

20



25

en donde

D es un grupo de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIc), (IId) o (IIe) como se definen anteriormente en esta memoria;

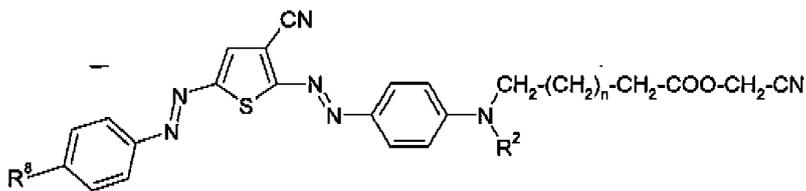
R² es como se define arriba;

R⁶ es (C₁-C₄)-alquilo o fenilo;

R⁷ es cloro, metoxi o etoxi; y

n es 0, 1 ó 2; o

30



35

en donde

R² es como se define anteriormente en esta memoria;

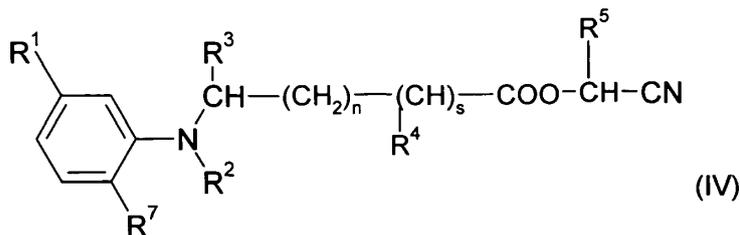
R⁸ es nitro; y

n es 0, 1 ó 2,
con la salvedad de que R² es (C₁-C₆)-alquilo insustituido si R¹ es metilo y n = 0.

- 5 2. Colorante de la fórmula (Ia) conforme a la reivindicación 1, en donde R² es (C₁-C₆)-alquilo insustituido.
3. Colorante de la fórmula (Ia) conforme a la reivindicación 1, en donde R¹ es metilo, R² es etilo y n = 0.
4. Colorante de la fórmula (Ie) conforme a la reivindicación 1, en donde R^{2''} es (C₁-C₆)-alquilo insustituido.
- 10 5. Proceso para la preparación de un colorante conforme a una o más de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende diazotación de una amina de la fórmula III



15 en donde D se define como se indica en las reivindicaciones anteriores, y acoplamiento a un compuesto de la fórmula IV



en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁷ se definen como se indica en las reivindicaciones anteriores.

- 20 6. El uso de un colorante conforme a una o más de las reivindicaciones 1 a 4 para tinción y estampación de materiales textiles sintéticos y mezclas de fibras de los mismos.