

P.- 45.823

Case DN-207

384678'

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE 609
SUBCLASE b

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de G A F CORPORATION

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 140 West 51st Street, Nueva York, N.Y.

Estados Unidos de América.

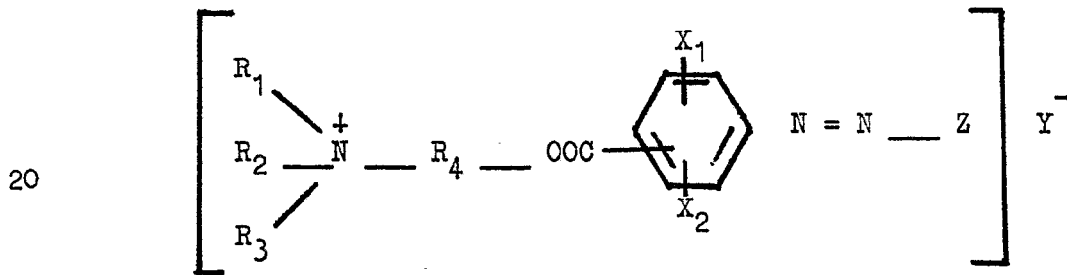
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS CATIONICOS" (Clase Internacional C09b)



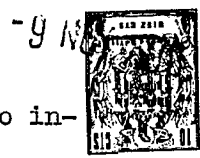
Este invento se refiere a colorantes azoicos, y más particularmente, a colorantes azoicos catiónicos.

Los colorantes azoicos han sido utilizados para teñir fibras naturales, tales como lana y seda. Es bien sabido que ciertos colorantes azoicos son particularmente útiles para teñir fibras sintéticas, tales como las acrílicas.

Se ha encontrado ahora una nueva clase de colorantes azoicos catiónicos que son particularmente útiles para teñir fibras acrílicas y de nylon susceptibles de ser teñidas de modo catiónico. Estos colorantes son útiles también para teñir lana y seda, así como también fibras acrílicas en mezcla con otras fibras, tales como lana o materiales celulósicos. Estos colorantes están representados por la fórmula general



en que R₁ es un grupo alcoholo inferior, R₂ es un grupo alcoholo inferior que puede estar sustituido por un radical hidroxilo, R₃ es un grupo bencilo, un grupo ciclohexilo, o un grupo alcoholo inferior que puede estar sustituido por un radical hidroxilo, R₄ es un radical alcoholeno normal o de cadena ramificada que tiene 1 a 4 átomos de carbono,



X₁ y X₂ son cada uno hidrógeno, cloro, bromo, alcoholo inferior o alcoxi inferior, Z es el radical de un componente de copulación, y en que R₁, R₂ y R₃, juntamente con el átomo de nitrógeno contiguo pueden formar un grupo heterocíclico monocíclico. Los colorantes de la fórmula anterior tienen buena solidez a la luz y frente al lavado y buenas propiedades de límite de saturación de color sobre las fibras. Adicionalmente, son capaces de teñir de modo sólido y tienen excelentes propiedades de sublimación.

Los colorantes del presente invento son preparados generalmente esterificando un cloruro de nitrobenzoílo con un halo-alcohol, y tratando después el producto esterificado con una amina con el fin de formar el derivado de amonio cuaternario del éster. Luego, el grupo nitro es reducido a amino, que es diazotado y copulado de manera conocida con un agente de copulación. Como alternativa, el colorante no cuaternizado puede ser producido, y la cuaternización puede ser la última etapa de la reacción.

Se pueden emplear los siguientes derivados de cloruro de nitrobenzoílo:

- cloruro de meta-nitrobenzoílo
- cloruro de para-nitrobenzoílo
- cloruro de 4-metil-meta-nitrobenzoílo
- cloruro de 4-metoxi-meta-nitrobenzoílo
- cloruro de 2-cloro-meta-nitrobenzoílo
- cloruro de 2-cloro-para-nitrobenzoílo
- cloruro de 3-cloro-para-nitrobenzoílo
- cloruro de 3-bromo-para-nitrobenzoílo
- cloruro de 2-cloro-para-nitrobenzoílo
- cloruro de 3,5-dicloro-para-nitrobenzoílo y

384678



cloruro de 2,5-dimetil-para-nitrobenzoílo.

Los haloalcoholes que se emplean en la esterificación están ilustrados por los siguientes:

- 2-cloroetanol
- 5 3-cloro-1-propanol
- 1-cloro-2-propanol
- 4-cloro-1-butanol
- 1-cloro-2-butanol
- 4-cloro-2-butanol
- 10 cloro-ter-butanol

y los correspondientes derivados bromados.

A continuación se ilustran las aminas que pueden ser utilizadas en la cuaternización:

- trimetilamina
- 15 trietilamina
- tripropilamina
- tributilamina
- dimetiletilamina
- metildietilamina
- 20 dimetilciclohexilamina
- dietilciclohexilamina
- dimetilbencilamina
- dietilbencilamina
- dimetiletanolamina
- 25 dietiletanolamina
- trietanolamina

piridina

morfolina y luego se trata con CH_3I , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, y similares;

- 30 metilpiperidina.

384678



- 9 -

Los componentes de copulación que son apropiados para utilizarse en este invento incluyen todos los tipos de componentes de copulación que se utilizan normalmente en la producción de colorantes azoicos con la excepción de los que contienen grupos solubilizantes de ácido sulfónico y de ácido carboxílico. Estos incluyen los compuestos que son capaces de copulación a causa de la existencia de grupos amino, grupos hidroxilo o grupos cetona enolizables.

Los que se copulan debido a un sustituyente amino para-director y que son de interés particular están ilustrados por lo siguiente:

metilánilina,
dimetilánilina
dietilánilina
etilbencilánilina
cloroetiletánilina
bromoetiletánilina
cianoetiletánilina
di(hidroxietyl)-anilina
acetoxietiletánilina
carboetoxietiletánilina
meta-toluidina
dietil-meta-toluidina
cianoetetyl-meta-toluidina
cloroetetyl-meta-toluidina
hidroxietetyl-meta-toluidina
2,5-dimetoxianilina
5-metil-orto-anisidina
3-di (hidroxietetyl)aminoacetanilida
3-dietilaminoacetanilida

384678



3-dietilaminopropionanilida

3-dietilaminobutiranilida

3-dietilamino-4-metoxiacetanilida

3-dimetilamino-4-etoxiacetanilida

5 3-cianoetiletetilamino-4-metoxiacetanilida

N-etil-3-metil-N-(2-piridiletetil)anilina.

Pueden utilizarse también otros componentes de copulación azoica que están libres de grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico, ilustrados por:

10 orto-cresol

para-cresol

1-naftol

2-naftol

4-fenilfenol

15 1-naftilamina

2-naftilamina

N-etil-1-naftilamina

toluén-2,4-diamina

1-metil-5-pirazolona

20 1,3-dimetil-5-pirazolona

1-fenil-3-metil-5-pirazolona

1-(3-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona

1-(2,5-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona

1-(2-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona

25 1-(meta-tolil)-3-metil-5-pirazolona

1-fenil-3-carboetoxi-5-pirazolona

3-hidroxidibenzofurano

N-metil-2,4-dihidroxietilquinoleína

ácido barbitúrico

30 3-hidroxi-2-naftanilida

384678



- 3-hidroxi-2-nafto-orto-anisidida
- 3-hidroxi-2-nafto-orto-toluidida
- 3-hidroxi-2'-metoxi-5'-metil-2-naftanilida
- 3-hidroxi-N-(1-naftil)-2-naftamida
- 5 3'-nitro-3-hidroxi-2-naftanilida
- acetoaceto-orto-anisidida
- 4'-cloro-2',5'-dimetoxiacetoacetanilida
- 3'-nitro-3-hidroxi-2-naftanilida
- 4-(5-cloro-2-hidroxifenilazo)-resorcina
- 10 7-hidroxi-4-(2-nitrofenilazo)-1-naftilamina
- 4-(2,5-dimetoxifenilazo)-fenol
- 4-(2,5-dimetoxifenilazo)-N-etil-1-naftilamina
- 4-fenilazo-N-etil-1-naftilamina.

Adicionalmente, en el caso en que el agente de
15 copulación tenga una amina libre, es posible tratar el co-
lorante con un compuesto que sea capaz de formar un bis-com-
puesto, tal como cloruro de fumarilo o fosgeno. En este úl-
timo caso, se produce el urea-bis-colorante.

El invento será descrito adicionalmente con refe-
20 rencia a los siguientes ejemplos:

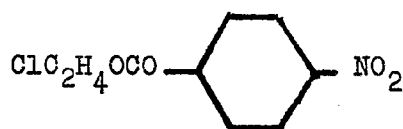
Ejemplo 1A.

25 200 g de cloruro de 4-nitrobenzoílo y 200 g de
cloroetanol fueron calentados a 120-125°C durante 8 horas.
Luego el producto fue vertido en 800 ml de agua a 50-55°C,
fue agitado ruante 5 minutos, fue dejado reposar y luego
fue decantado. La extracción con agua se repitió dos veces.
30 A la carga se añadieron 5 g de bicarbonato de sodio a pH



7-8. Se agitó en frío, se filtró y se secó en vacío. El producto tenía la fórmula

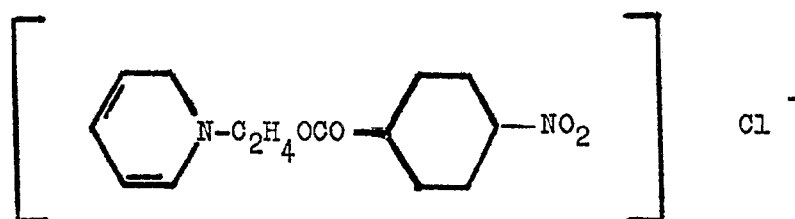
5



245 g de este producto fueron combinados con 350 ml de piridina y fueron calentados durante la noche a 100°C. Luego se enfrió a 10°C, se filtró, se lavó con éter de petróleo y se secó en aire. El producto tenía la fórmula:

10

15



p. de f. 195,0-195,8°C, 232 g.

Ejemplo 1B.

20

25

30

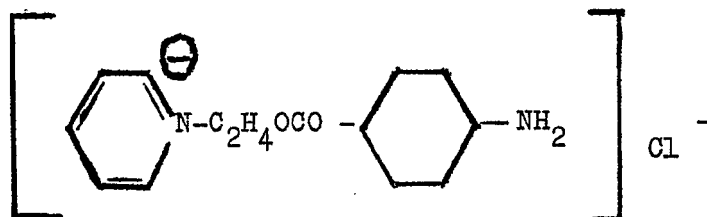
121 g de hierro pulverizado finamente a malla 60, 250 ml de agua y 5 ml de ácido fórmico fueron calentados conjuntamente a 95°C durante 1 hora. Se enfrió a aproximadamente 80°C y durante un periodo de 1 a 2 horas. Se añadieron 100 g del producto del ejemplo 1A. Se mantuvo a 80°C durante 2 horas, luego se enfrió a 60°C. A continuación se añadieron 7 g de cenizas de sosa hasta alcalinidad frente al reactivo Amarillo Brillante. Se filtró y la torta de filtración fue lavada con un poco de agua. El filtrado y las aguas de lavado fueron combinados y acidifica

384678



dos con ácido clorhídrico. El rendimiento medio era de aproximadamente 76% de la teoría, basado en el cloruro de 4-nitrobenzoílo inicial. El producto tenía la fórmula

5



10

Ejemplo 2

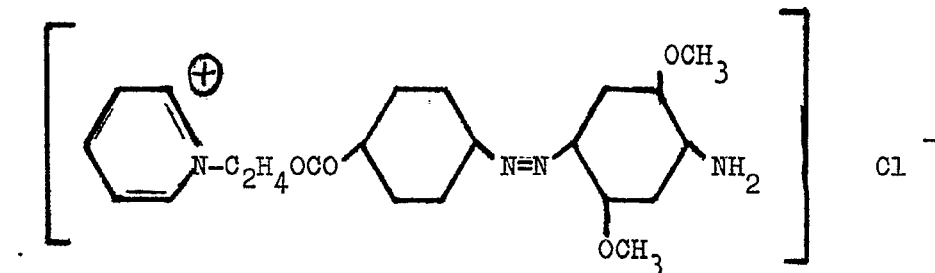
15

113 ml de la solución del ejemplo 1B (0,1 moles de diazoico) y 24 ml de ácido clorhídrico fueron tratados con hielo a 0°C. Se introdujeron con agitación, lentamente, a 0-5°C, 18 ml de solución de nitrito de sodio (31,5% de NaNO₂). El nitrito en exceso fue eliminado por tratamiento con ácido sulfámico.

20

17 g de dimetoxianilina, 100 ml de agua y 12 ml de ácido clorhídrico fueron calentados hasta disolución, luego fueron tratados con hielo a aproximadamente 10°C y fueron vertidos en el compuesto diazoico. Se agitó durante 2 horas, se trató con 20 g de acetato de sodio y 20 g de cenizas de sosa, se filtró y se secó, obteniéndose 60 g

25



30

384678



El producto tiñe fibras acrílicas con matices na
ranja rojizo.

5

Ejemplo 3.

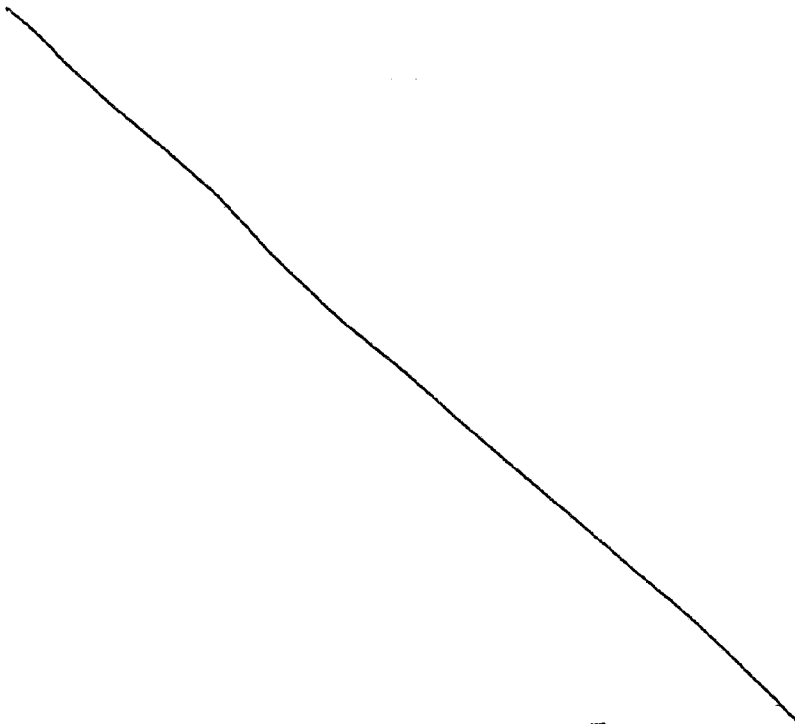
10

Se repitieron los ejemplos 1 y 2 excepto que el
cloruro de 4-nitrobenzoílo fue reemplazado por la misma
cantidad de cloruro de 3-nitrobenzoílo. Este colorante tie
ne importancia particular para teñir nylon susceptible de
ser teñido de modo catiónico, con matices de color naran-
ja.

15

Ejemplos 4-52.

De una manera similar a los ejemplos 1 y 2, se
prepararon los siguientes colorantes:



384678

<u>Ejemplo</u>	<u>Amina terciaria</u>	<u>Cloruro de nitro- benzofilo.</u>	<u>Agente de copulación</u>	<u>Color</u>
4	Piridina	Cloruro de 4-nitro- benzofilo	Para-cresol	Amarillo
5	Ídem.	Ídem.	1-naftol	Rojo amarillento
6	Ídem.	Ídem.	2-naftol	Naranja
7	Ídem.	Ídem.	3-(dihidroxietilamino)-acetanilida	Rojo amarillento
8	Ídem.	Ídem.	2-naftilamina	Escarlata
9	Ídem.	Ídem.	dimetilanilina	Naranja
10	Ídem.	Ídem.	meta-toluidina	Amarillo
11	Ídem.	Ídem.	1-naftilamina	Escarlata
12	Ídem.	Ídem.	3-dietilaminoacetanilida	Naranja
13	Ídem.	Ídem.	N,N-dietil-meta-toluidina	Amarillo
14	Ídem.	Ídem.	5-metil-orto-anisidina	Amarillo rojizo
15	Ídem.	Ídem.	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Amarillo verdoso
16	Ídem.	Ídem.	1-metil-5-pirazolona	Amarillo verdoso
17	Ídem.	Ídem.	N-cianocetil-N-etil-meta-toluidina	Rojo
18	Ídem.	Ídem.	N-etil-N-(piridil-2-etil)-meta-toluidina	Rojo
19	Ídem.	Ídem.	N-bencil-N-etilanilina	Escarlata



384678

20	ídem.	ídem.	Para-fenilfenol	Amarillo
21	ídem.	ídem.	N-metildio xiquinoleína	Amarillo verdoso
22	ídem.	ídem.	Acetoacetanilsidida	Amarillo verdoso
23	ídem.	ídem.	4'-cloro-2',5'-dimetoxi-acetoacetanilida	Amarillo verdoso
24	ídem.	ídem.	Toluén-2,4-diamina	Rojó
25	ídem.	ídem.	1-(2,5-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona	Amarillo verdoso
26	ídem.	ídem.	1-(3-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona	Amarillo verdoso
27	ídem.	ídem.	1-(clorofenil)-3-metil-5-pirazolona	Amarillo verdoso
28	ídem.	Cloruro de 3-nitro- benzofilo	2-naftol	Naranja
29	ídem.	ídem.	1-naftol	Naranja amarillento
30	ídem.	ídem.	1-metil-5-pirazolona	Amarillo verdoso
31	ídem.	ídem.	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Amarillo verdoso
32	ídem.	ídem.	5-metil-orto-anisidina	Naranja amarillento
33	ídem.	ídem.	N,N-dietil-meta-toluidina	Escarlata
34	ídem.	ídem.	N,N-dietil-meta-acetanilida	Escarlata
35	ídem.	ídem.	1-naftilamina	Escarlata
36	ídem.	ídem.	para-cresol	Amarillo

9 NOV



384678

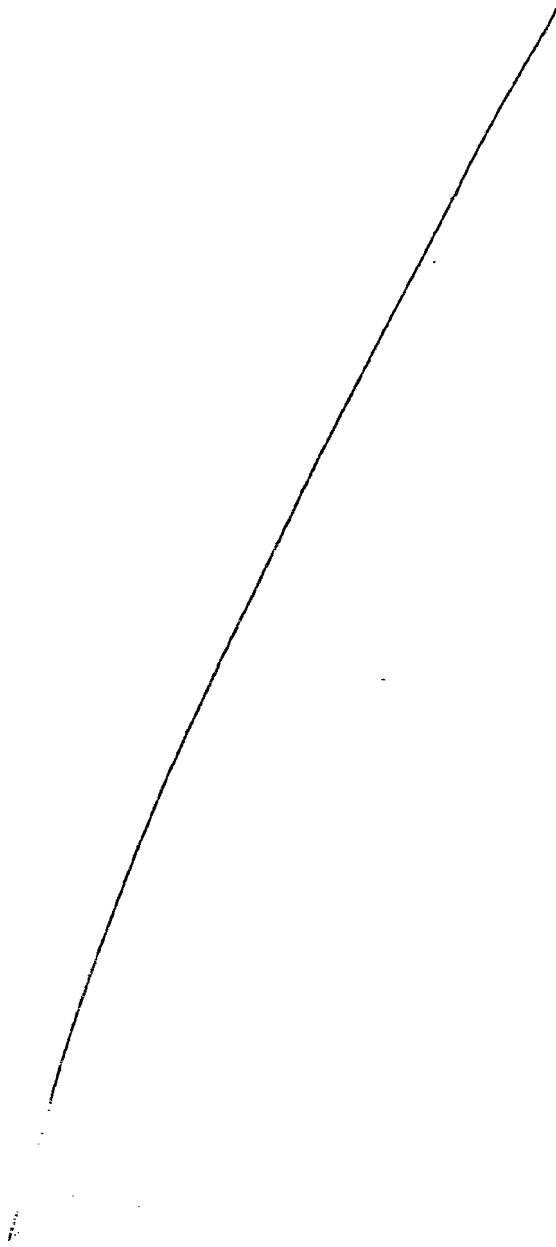
37	ídem.	meta-toluidina	ídem.	Amarillo
38	ídem.	N,N-dimetilanilina	ídem.	Naranja
39	ídem.	2-naftilamina	ídem.	Naranja
40	ídem.	Cloruro de 4-nitro-2,5-dimetoxianilina	fenol benzóilo	Rojo
41	ídem.	2,5-dimetoxianilina	N-fenil-1-naftilamina	Azul
42	Trietanolamina	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	ídem.	Amarillo
43	Dimetilciclohexil-amina	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	ídem.	Amarillo verdoso
44	Dimetilbencilamina	ídem.	ídem.	Amarillo verdoso
45	Trietilamina	ídem.	ídem.	Amarillo verdoso
46	Piridina	Cloruro de 3-nitro-para-toluóilo	ídem.	Amarillo verdoso
47	ídem.	Cloruro de 2-cloro-3-nitro-para-toluóilo	ídem.	Amarillo verdoso
48	ídem.	Cloruro de 2-bromo-3-nitro-para-toluóilo	ídem.	Amarillo verdoso
49	ídem.	Cloruro de 3-metoxi-4-nitro-benzóilo	ídem.	Amarillo verdoso
50	ídem.	Cloruro de 3-etoxi-4-nitro-benzóilo	ídem.	Amarillo verdoso
51	ídem.	Cloruro de 4-metoxi-3-nitro-benzóilo	ídem.	Amarillo verdoso

384678

9 NOV.



52 ídem. Cloruro de 4-nitrobenzofilo 3-hidroxi-2-nafto-orto-anisidida Escarlata



384678

5.11.70

- 14 -





La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 20 de Octubre de 1969, bajo el N° 867.912, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

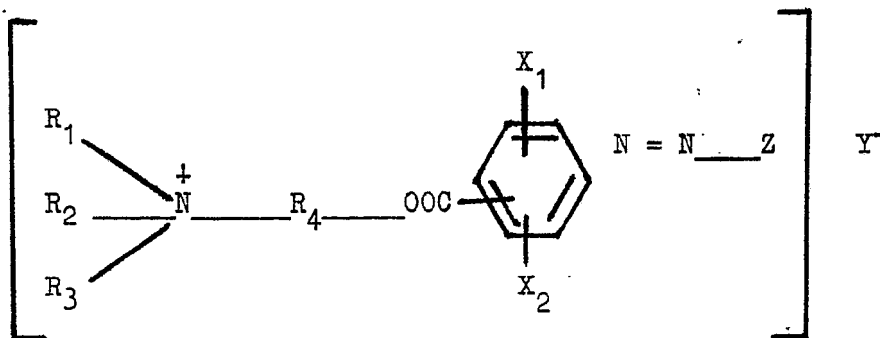
10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para la preparación de colorantes azoicos catiónicos de la fórmula

20



25

en que R₁ es un grupo alcoholo inferior, R₂ está seleccionado del grupo que consiste en grupos alcoholo inferior y en grupos alcoholo inferior sustituidos por hidroxilo, R₃ está seleccionado del grupo que consiste en bencilo, ciclohexilo, grupos alcoholo inferior y grupos alcoholo inferior sustituidos por hidroxilo, R₄ está seleccionado del grupo que consiste en radicales alcoholeno de cadena normal y ramifi

30
5.11.70

384678



5 cada que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, X_1 y X_2 con cada uno hidrógeno, cloro, bromo, alcoholo inferior y alcoxi inferior, Z es el radical de un componente de copulación, Y es cloro o bromo, y en que R_1 , R_2 y R_3 , junto con el átomo de nitrógeno contiguo, pueden formar un grupo heterocíclico monocíclico, caracterizado por esterificar un cloruro de nitrobenzoílo con un halo alcohol, reducir el grupo nitro a amino, diazotar y copular con un agente de copulación y cuaternizar el compuesto antes o después de la diazotación y de la copulación.

10

2^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual R_4 es un radical etileno.

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual X_1 y X_2 son hidrógeno.

15

4^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el grupo azo está en posición para con relación al grupo acilo.

5^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el grupo azo está en posición meta con relación al grupo acilo.

20

6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual X_1 es hidrógeno y X_2 está seleccionado del grupo que consiste en radicales metilo, cloro, bromo, metoxi y etoxi.

25

7^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual X_1 y X_2 son radicales cloro.

8^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual X_1 y X_2 son radicales metilo.

9^a.- Un procedimiento para la preparación de colorantes azoicos catiónicos.

30

29.1.71



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

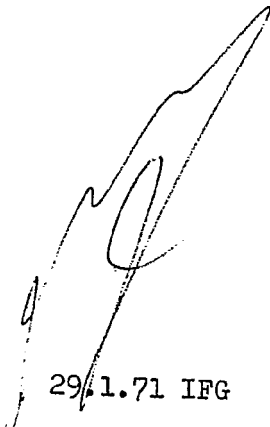
Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

P.A.

10 FEB 21
Alberca de Huesca
Por Poder



29.1.71 IFG

384678