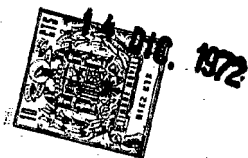


PATENTE DE INVENCION

=====
ICI CASE Dd.25020-SPAIN..

409606



Memoria Descriptiva

sobre:

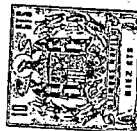
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES OXAZINICOS

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

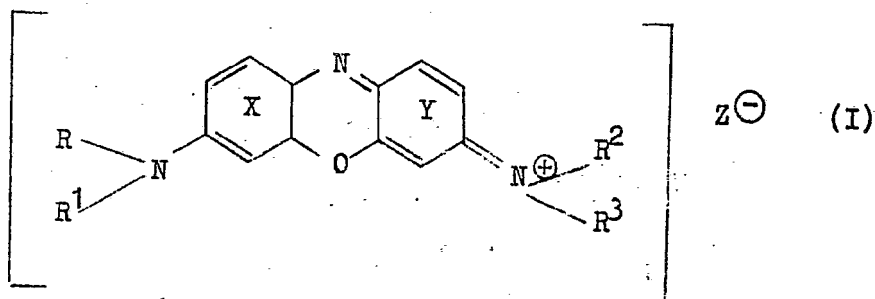
Esta invención se relaciona con la preparación de una cierta clase de colorantes de oxazina mediante la nitración de una amina aromática N,N-disustituida seguido por la reacción del compuesto nitroso derivado con un m-amino-
5. fenol en solución acuosa.



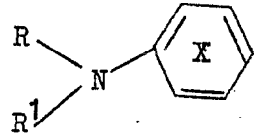
La nitrosación de aminas aromáticas y la reacción de los compuestos nitroso derivados con m-aminofenoles, para dar compuestos de la serie oxazina, ya se conoce de sobra. La reacción puede efectuarse en un disolvente o, alternativamente, en un medio acuoso, pero en el último proceso el compuesto nitroso se aísla normalmente antes de efectuarse la reacción con el m-aminofenol. El aislamiento del compuesto nitroso es peligroso debido a su naturaleza tóxica.

Se ha descubierto ahora que puede prepararse una cierta clase de colorantes oxazínicos, en medio acuoso, a través del compuesto nitroso, sin que sea necesario aislar el compuesto nitroso, evitando de este modo la exposición peligrosa a dichos compuestos tóxicos.

Por lo tanto, y de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de colorantes oxazínicos, de fórmula:



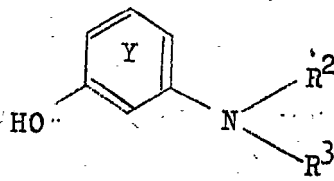
en la que R, R¹ y R² son grupos alquilo, aralquilo o arilo, opcionalmente sustituidos, o, alternativamente, R y R¹ tomados conjuntamente forman un anillo con el átomo de nitrógeno; R³ es hidrógeno, alquilo o aralquilo o, alternativamente, R² y R³ tomados conjuntamente forman un anillo con el átomo de nitrógeno; los anillos X e Y pueden estar sustituidos adicionalmente con grupos alquilo; y Z[⊖] es un anión; cuyo procedimiento comprende nitrosar una amina de fórmula:



(II)

en un medio acuoso ácido y sin aislar el compuesto nitroso; reaccionar la suspensión acuosa del compuesto nitroso así formado con un m-aminofenol de fórmula:

5.



(III)

a un pH de 1,0 a 4,5.

Ejemplos de sustituyentes que pueden estar opcionalmente presentes en los grupos R, R¹ y R², incluyen: grupos hidroxilo, grupos ciano, grupos amida, grupos acilo, grupos alcóxicarbonilo y grupos acilamino.

10.

Ejemplos de R, R¹ y R² incluyen alquilo, tal como metilo, etilo, propilo y butilo, β-cianoetilo, β-hidroxi-etilo y β-carbonamidoetilo, β-etoxicarboniletilo, grupos arilo tales como grupos fenilo, 4'-metilfenilo y grupos aralquilo, tal como bencilo.

15.

Ejemplos del tipo alternativo de compuestos en donde R y R¹ tomados conjuntamente forman un anillo con el átomo de nitrógeno, incluyen los compuestos en donde R y R¹ y el átomo de nitrógeno forman un anillo morfolina o piperidina, por ejemplo, en donde el material de partida de fórmula II es N-fenilmorfolina o N-fenilpiperidina.

20.

Ejemplos de R³ incluyen hidrógeno y alquilo inferior, tal como metilo, etilo, propilo y butilo.

25.

Ejemplos del tipo alternativo de compuestos en donde R² y R³ forman un anillo heterocíclico con el átomo de nitrógeno.

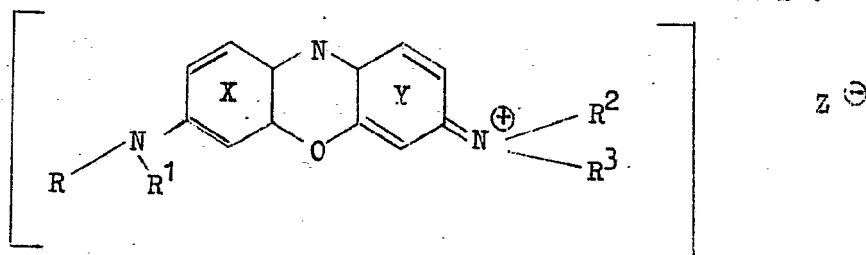


no, incluyen aquellos compuestos en donde R^2 , R^3 y el átomo de nitrógeno, forman un anillo morfolina o piperidina, por ejemplo, en donde los materiales de partida de fórmula III son m-4-morfolinilfenol o m-1-piperidilfenol.

5. Ejemplos de otros sustituyentes que pueden estar presentes en los anillos X e Y, incluyen metilo, etilo y n-propilo.

10. Debe comprenderse que aunque en la fórmula I se muestra que la carga positiva está sobre un átomo de nitrógeno particular, esta carga positiva puede estar presente de hecho sobre cualquiera de los átomos de nitrógeno unidos a los anillos X e Y, y la invención no está limitada a las oxazinas en donde la carga positiva se encuentra sobre un átomo de nitrógeno particular.

15. El procedimiento ha resultado ser especialmente útil para la fabricación de colorantes oxazínicos de fórmula:



20. en la que R y R^1 representan grupos metilo, etilo, β -cianoetilo, β -carbonamidoetilo, β -hidroxietilo o β -etoxicarboniletilo y R^2 y R^3 representan grupos metilo, etilo, propilo o butilo, y en donde los anillos X e Y pueden estar opcionalmente sustituidos con radicales metilo, siendo el pH de 1,0 a 3,5.

25. Ejemplos del anión Z^- , incluyen, cloruro, bromuro, nitrato, yoduro, tetraclorozincato, bisulfato, acetato, sulfato, sulfamato, fosfato, borato, metosulfato, metilsulfato y



p-tolilsulfonato.

En aquellos casos en donde el anión es posivalente, los colorantes contendrán una proporción molar correspondiente de la parte catiónica del colorante.

5. Ejemplos de aminas de fórmula II que pueden emplearse como materiales de partida en el presente procedimiento, incluyen:

N,N-dietilanilina

N,N-dimetilanilina

10. N-metil-N- β -cianoetil-anilina

N-etil-N- β -hidroxi-etilanilina

N-metil-N- β -carbonamidoetil-anilina

N-fenilmorfolina

N,N-bis- β -carbonamidoetil-anilina

15. N,N-bis- β -cianoetil-m-toluidina

N,N-bis- β -(cianoetil)-anilina

N-bencil-N- β -cianoetil-anilina

N,N-bis-(β -hidroxi-etil)-anilina

N,N-dibutilanilina

20. N-etil-N- β -cianoetil-anilina

N-etil-N- β -cianoetil-m-toluidina

N,N-bis(β -carbonamidoetil)-m-toluidina

N-etil-N- β -carbonamidoetil-m-toluidina

N-metil-N- β -hidroxi-etilanilina

25. N,N-dietil-m-toluidina.

Ejemplos de m-aminofenoles que pueden utilizarse en el presente procedimiento, incluyen:

3-N,N-dietilaminofenol

30. 3-N-metilaminofenol



3-N-metilamino-4-metilfenol

3-N,N-dimetilaminofenol

3-N,N-dibutilaminofenol

m-4-morfolinilfenol

5. m-1-piperidilfenol

La nitrosación se efectúa preferentemente con nitrito sódico, pero pueden usarse otros nitritos.

10. La nitrosación puede efectuarse disolviendo la amina de fórmula II en un ácido acuoso, por ejemplo, ácido clorhídrico, y efectuar la nitrosación mediante la adición de nitrito sódico, frío, con preferencia a una temperatura inferior a 10°C.

15. La suspensión acuosa de compuesto para-nitroso así formado, se trata entonces para ajustar el pH de la suspensión a un valor dentro de la gama deseada de 1,0 a 4,5, con preferencia del orden de 1,0 a 3,5, pudiéndose realizar lo anterior mediante la adición de un compuesto básico o un agente tampón.

20. Ejemplos de compuestos básicos o tampones que pueden ser empleados para ajustar el pH del compuesto nitroso acuoso, incluyen: acetato sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, óxido de magnesio, carbonato cálcico e hidróxido sódico. El amoníaco acuoso constituye un compuesto básico preferido para esta finalidad.

25. Se prepara una solución caliente de un m-aminofenol de fórmula III disolviendo el m-aminofenol en ácido clorhídrico acuoso y ajustando el pH a un valor dentro de la gama deseada. A continuación, se añade el compuesto nitroso en suspensión acuosa a la solución caliente de m-aminofenol, aplicándose un calentamiento, según sea necesario, para evitar el enfriamiento, y manteniéndose el pH dentro de la gama deseada.

30. La reacción se completa mediante un calentamiento ulterior.



Es preferible que el mezclado y la ulterior reacción se efectúen a una temperatura de 65-100°C.

Una gama de pH preferida para la reacción de los compuestos nitroso con el m-aminofenol, es la de 1,8 a 2,2.

5. En la reacción, se utiliza un exceso de compuesto nitroso, siendo preferible utilizar de 1,3 a 1,6 moles de compuesto nitroso por 1 mol del m-aminofenol, es decir, se utilizan de 1,3 a 1,6 moles de la amina original de fórmula II.

10. Los colorantes oxazínicos pueden recuperarse por salificación de la solución después de separar cualquier materia insoluble, si esto es necesario.

15. El procedimiento anterior proporciona colorantes oxazínicos en donde el anión (Z^{\ominus}) es cloro, pudiéndose preparar los colorantes en donde el anión es diferente, mediante procedimientos normales.

20. Si se desea, el colorante puede purificarse ulteriormente mediante precipitación a partir de una solución acuosa esencialmente libre de disolventes orgánicos, en presencia de un agente activo catiónico. De este modo, los colorantes oxazínicos pueden precipitarse a partir de una solución acuosa mediante cualquiera de los métodos normales, tales como salificación, formación de sales menos solubles, etc., en presencia de un agente de superficie activa catiónico tal como bromuro de cetilpiridinio, bromuro de cetiltrimetilamonio o cloruro de laurildimetilbencilamonio, presentes normalmente en
25. una cantidad de 1 a 5 % en peso del colorante. Igualmente, pueden añadirse pequeñas cantidades de agentes de superficie activa no iónicos para facilitar la obtención del colorante precipitado en una forma adecuada para facilitar asimismo la
30. filtración.



Los colorantes oxazínicos obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención son útiles para teñir materiales poliméricos, en particular polímeros y copolímeros de acrilonitrilo y dicianoetileno en forma de filamentos, cintas, hilos y géneros textiles.

5.

La invención se ilustra, pero no se limita, mediante los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se indican en peso a menos que se establezca lo contrario.

10.

EJEMPLO 1

Se disuelven 44,9 partes de N,N-bis- β -cianoetilani-
lina en 275 partes de solución de ácido clorhídrico al 26 %.

La solución se enfría a una temperatura inferior a 5°C median-
te la adición de 400 partes de hielo y se añaden 38 partes de

15.

una solución al 41,4 % de nitrito sódico, en un periodo de 1
hora. La suspensión resultante de 4-nitroso-N,N-bis- β -ciano-
etilani-
lina se agita durante 1 hora manteniendo la temperatura
por debajo de 10°C con una adición de hielo, en la forma nece-
saria. La mezcla se ajusta entonces a un pH de 1,0 mediante la

20.

adición de 98 partes de licor amoniacal (densidad específica
0,880). Se ajusta a un pH de 2,0 una solución de 28,7 partes
de m-dietilaminofenol en 1200 partes de agua y 37,7 partes de
ácido clorhídrico al 36 %, y se calienta a una temperatura com-
prendida entre 90 y 95°C. Se añaden 30 partes de filtercel

25.

a la solución, seguido por la suspensión de 4-nitroso-N-bis- β -
cianoetilani-
lina la cual se añade en una proporción tal que
la temperatura de la mezcla no desciende por debajo de 90°C.

La mezcla se mantiene a un pH de 2,0 durante la adición, por
la adición simultánea de ácido clorhídrico diluido, según sea

30.

necesario. La temperatura se mantiene en 90-95°C durante 1 hora,



- para completar la formación del colorante. La mezcla se enfría entonces por debajo de 60°C, se eleva el pH a 4,0 con licor amoniacal y se separan por filtración los subproductos insolubles. Se añaden entonces 9,75 partes de cloruro de zinc a la solución de colorante, filtrándose de nuevo para separar las trazas de material insoluble que se han formado. El filtrado se ajusta entonces a un pH de 2,0 con ácido clorhídrico y se añade una mezcla de 1,6 partes de bromuro de cetilpiridinio y 0,4 partes de un condensado de glicerol/aceite de ricino comercialmente disponible. El colorante se precipita entonces mediante la adición rápida de 1200 partes de sal, se aísla por filtración y se seca in vacuo a 60°C. El producto seco está esencialmente libre de impurezas insolubles y resulta adecuado para el teñido de fibras acrílicas. Cuando se utiliza el colorante para teñir fibras de poliacrilonitrilo, se obtienen tonalidades azul verdosas con excelentes propiedades de solidez.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2

- Sustituyendo en el Ejemplo 1 la N,N-bis- β -cianoetil-anilina por N-metil-N- β -carbonamidoetil-anilina, se obtiene un colorante oxazínico que proporciona una tonalidad más verde sobre el poliacrilonitrilo que la obtenida con el producto del Ejemplo 1.
- 20.

EJEMPLOS 3-21

- Las siguientes aminas pueden ser nitrosadas y reaccionadas con un m-aminofenol mediante un procedimiento similar, para dar colorantes oxazínicos. En la siguiente tabla, se indican las aminas, fenoles, estructuras de los colorantes y las tonalidades sobre poliacrilonitrilo.
- 25.



Ejemplo	Amina	Fenol	Oxazina	Tonalidad sobre poli-acrilonitrilo
3	N-etil-N-β-cianoetil-anilida	m-dietil-aminofenol		azul-verdoso
4	N-metil-N-β-cianoetil-anilina	"		"
5	N,N-(bis-β-cianoetil)anilina	3-N-metil-amino-4-metilfenol		azul-verdoso-medio
6	N,N-(bis-β-carbonamidoetil)anilina	m-N,N-dietilaminofenol		azul-verdoso
7	N,N-(bis-β-carbonamidoetil)anilina	m-N,N-dimetilaminofenol		azul-verdoso
8	N,N-(bis-β-cianoetil)anilina	m-N,N-dibutilaminofenol		azul-verdoso-medio
9	N-etil-N-β-cianoetil-anilina	m-1-piperidinilfenol		azul-verdoso



Ejemplo	Amina	Fenol	Oxazina	Tonalidad sobre poli-acrilonitrilo
10	N-metil-N-β-cianoetil-anilina	m-4-morfolinilfenol		azul-verdoso
11	N-bencil-N-β-cianoetil-anilina	m-N,N-diethylaminofenol		"
12	(N,N-bis-β-cianoetil)-m-toluidina	m-N,N-diethylaminofenol		azul-verdoso-medio
13	(N-metil-N-β-cianoetil)-m-toluidina	"		azul-verdoso
14	(N-etil-N-β-cianoetil)-m-toluidina	"		azul-verdoso
15	(N-metil-N-β-carbonamidoetil)-m-toluidina	"		azul-verdoso



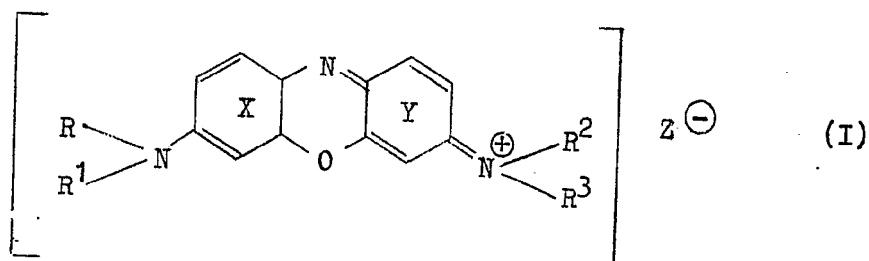
Ejemplo	Amina	Fenol	Oxazina	Tonalidad sobre poli-acrilonitrilo
16	N-etil-N-β-hidroxi-etil-anilina	m-N,N-dimetilaminofenol		azul-verdoso
17	(N,N-bis-β-hidroxi-etil-anilina	m-N,N-dibutilaminofenol		"
18	(N-etil-N-β-etoxicarbonil-etil)anilina	m-N,N-dietilaminofenol		"
19	N-etil-N-β-cianoetil-anilina	3-N-metilamino-4-metil-fenol		"
20	N-metil-N-β-carbonamido-etilanilina	3-N-metilamino-4-metil-fenol		"
21	N,N-dimetil-anilina	m-N,N-dietilaminofenol		"



NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 21.593/72 de 9 de mayo de 1972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES OXAZINICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes oxazínicos, de fórmula:



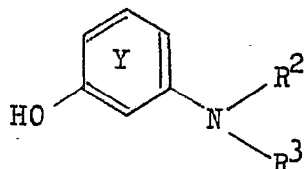
en la que R, R¹ y R² representan grupos alquilo, aralquilo o arilo, opcionalmente sustituidos, o, alternativamente, R y R¹ tomados junto con un átomo de nitrógeno forman un anillo; R³ es hidrógeno, alquilo o aralquilo o, alternativamente, R² y R³ tomados conjuntamente forman un anillo con el átomo de nitrógeno; los anillos X e Y pueden estar sustituidos adicionalmente con grupos alquilo; y Z⁻ es un anión; caracterizado porque comprende nitrosar una amina de fórmula:





14 DIC. 1972

en un medio acuoso ácido y, sin aislar el compuesto nitroso, hacer reaccionar la suspensión acuosa de compuesto nitroso así formado con un m-aminofenol:



(III)

- 5. a un pH de 1,0 a 4,5.
 - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R y R¹ representan metilo, etilo, β-cianoetilo, β-carbonamidoetilo, β-hidroxi etilo o β-etoxicarboniletilo, y R² y R³ representan metilo, etilo, propilo o butilo, pudiendo estar opcionalmente sustituidos los anillos X e Y con radicales metilo, y siendo el pH de 1,0 a 3,5.
 - 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la reacción del compuesto nitroso con el m-aminofenol se efectúa a una temperatura de 65-100°C.
- 10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción del compuesto nitroso con el m-aminofenol, se efectúa a un pH de 1,8 a 2,2.
- 15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplean de 1,3 a 1,6 moles de compuesto nitroso por mol del m-aminofenol.
- 20. 6.- Procedimiento para la obtención de colorantes oxazínicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 25. Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

14 DIC. 1972

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MUDET
p. p. Firmado: L. Gasta Feroñades