

3
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
N
O
P
Q
R
S
T
U
V
W
X
Y
Z

C 0 9 B

Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal
nº 398.509, presentada el 31 de diciembre de 1.971, por:
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS LIBRES
DE GRUPOS ACIDO SULFONICO Y ACIDO CARBOXILICO.

=====

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

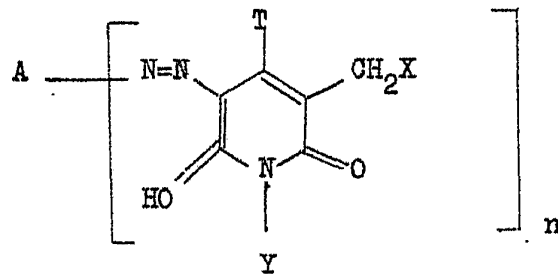
=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento
para preparar nuevos colorantes azóicos que son valiosos
para la coloración de materiales poliméricos en forma de fi
bras, películas, hilos o cintas y, en particular, de mate-
riales poliméricos consistentes en poliésteres, poliamidas ó

ésteres celulósicos y especialmente polímeros o copolímeros de acrilonitrilo o cianoetileno.

La solicitud de patente española No. 398.509, reivindica un proceso para preparar colorantes azóicos libres de grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico, de fórmula:

5.



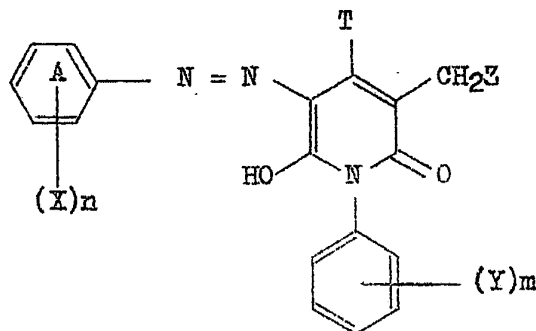
en la que A es un radical aromático, X es un grupo amino terciario, Y es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, alqueniilo, aralquilo, cicloalquilo o arilo, opcionalmente sustituido, T es un grupo alquilo inferior o arilo y n es 1 ó 2, y sales de los mismos.

10.

La presente invención es una mejora de la invención reivindicada en la solicitud española copendiente No. de Serie 398.509.

15.

Por lo tanto, y según la presente invención, se proporcionan colorantes azóicos libres de grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico, de fórmula (I):



20.

en la que X es un sustituyente sustractor de electrones seleccionado del grupo consistente en halógeno, éster de ácido carboxílico, ciano, trifluormetilo y acilo, Y es hidrógeno o un

5. sustituyente no ionogénico seleccionado del grupo consistente en halógeno, alquilo, alcoxi, nitro, éster de ácido carboxílico, acilo, ciano y trifluormetilo, o Y es un grupo alquileno que forma un anillo condensado con el anillo fenilo, Z es un grupo aminoterciario, T es un grupo alquilo inferior o arilo, n es 1 ó 2 y m es 1 ó 2, con preferencia 1, y el anillo A puede estar además opcionalmente sustituido con grupos alquilo o alcoxi.

10. Por el término alquilo inferior se quiere dar a entender un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Según la presente invención, se proporcionan también sales de los colorantes de fórmula I con ácidos orgánicos e inorgánicos.

15. Los colorantes azóicos de la invención pueden existir en diversas formas tautoméricas. Por conveniencia, los colorantes solo han sido formulados en una de estas formas tautoméricas, pero debe entenderse que esta invención incluye dentro de su alcance los colorantes en cualquiera de las posibles formas tautoméricas.

20. Como ejemplos de sustituyentes sustractores de electrones, que pueden estar representados por X, pueden mencionarse: cloro, bromo, yodo, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{COC}_6\text{H}_5$, ciano y trifluormetilo.

25. Como ejemplos de Y pueden mencionarse: hidrógeno, metilo, etilo, metoxi, etoxi, cloro, bromo, nitro, ciano, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{COC}_2\text{H}_5$, $-\text{COC}_6\text{H}_5$ y trifluormetilo, pudiendo ser el grupo Y un grupo alquileno que forma un anillo condensado con el grupo fenilo para dar, por ejemplo, un grupo 1-naftilo.

30. El grupo amino terciario representado por Z puede

5. ser de fórmula $-NR^1R^2$ en la que R^1 es un grupo alquilo, alqueno, aralquilo o cicloalquilo o un derivado sustituido de los anteriores y R^2 es un grupo del tipo representado por R^1 o un grupo arilo o arilo sustituido, ó, alternativamente, los grupos R^1 y R^2 junto con el átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico.

10. Como grupos que pueden estar representados por R^1 ó R^2 , se mencionan los grupos alquilo, por ejemplo, los grupos metilo, etilo, isopropilo, y terc.butilo; los grupos alquilo sustituidos, por ejemplo, los grupos beta-hidroxi-etilo, beta-cianoetilo y gamma-metoxipropilo; los grupos alqueno, por ejemplo, el grupo alilo; los grupos cicloalquilo, por ejemplo, grupos ciclopentilo y ciclohexilo; los grupos cicloalquilo sustituidos, por ejemplo, grupos clorociclohexilo y metoxiciclohexilo; los grupos aralquilo, por ejemplo, los grupos bencilo y beta-feniletilo; y los grupos aralquilo sustituidos, por ejemplo, los grupos p-nitrobencilo, p-metoxibencilo y beta-(4-clorofenil)etilo.

20. Como grupos arilo opcionalmente sustituidos que pueden estar representados por R^2 , se mencionan los grupos fenilo, o-, m- y p-tolilo, o-, m- y p-clorofenilo y p-metoxifenilo.

25. Como grupos heterocíclicos que pueden estar formados por R^1 , R^2 y el átomo de nitrógeno, se mencionan, por ejemplo, especialmente, piperidino, pero también morfolino, pirrolidino, tiomorfolino, piperazino y hexahidroazepino.

Como grupos alquilo inferior que están representados por T, se mencionan los grupos alquilo que no contienen más de 4 átomos de carbono, en especial el grupo metilo.

30. Como grupos arilo que pueden estar representados por T se mencionan, por ejemplo, los grupos fenilo y o-, m-

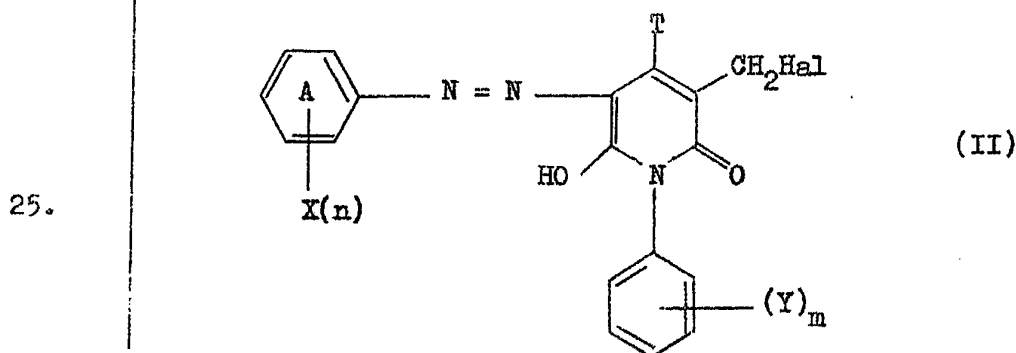
y p-tolilo; n puede ser 1 ó 2 y m puede ser 1 ó 2, con preferencia 1.

5. Como sales de los colorantes azóicos se mencionan, por ejemplo, las sales con ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido sulfámico y ácido bórico y con ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido oxálico y ácidos mono-, di- y tricloroacético.

10. Estas sales pueden obtenerse en solución acuosa mediante disolución de la amina en agua y una cantidad equivalente del ácido y pueden aislarse por evaporación de la solución acuosa o por salificación del colorante de la solución acuosa. En algunos casos los colorantes se aíslan como su tetraclorozincato mediante adición de sal y cloruro de zinc a su solución acuosa.

15. Alternativamente, la base libre del colorante puede molerse con un ácido sólido, soluble en agua, tal como ácido sulfámico o ácido cítrico y, a continuación, formar una pasta con un poco de ácido acético o propiónico acuoso para dar un colorante soluble en agua.

20. De acuerdo con la invención se proporciona un procedimiento para la preparación de colorantes de fórmula I, que comprende hacer reaccionar un compuesto de halometilo de fórmula:

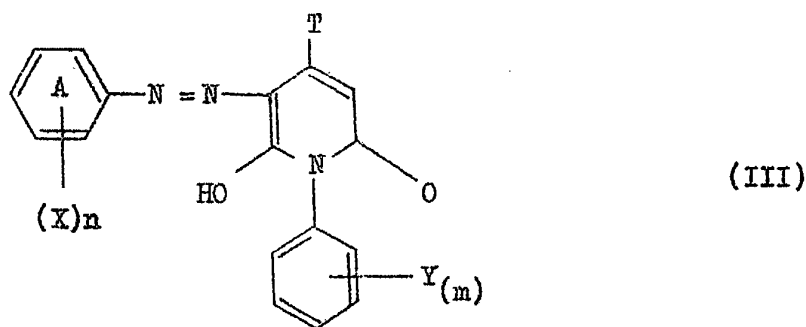


en la que A, T, Y y n se definen como anteriormente y Hal es un átomo de cloro o de bromo, con una amina secundaria de fórmula NHR^1R^2 en la que R^1 y R^2 se definen como anteriormente.

El procedimiento de la invención puede realizarse calentando conjuntamente cantidades equivalentes del compuesto de halometilo y de la amina secundaria, en un disolvente inerte adecuado, o en un exceso de la amina secundaria como disolvente, seguido por aislamiento de la amina terciaria mediante métodos convencionales.

5. Como ejemplos de aminas secundarias se mencionan, las alquilaminas tales como dimetilamina, dietilamina, diisopropilamina, las alquilaminas sustituidas tales como dietanolamina, di-(gamma-metoxipropil)amina y N-metilbencilamina, las aminas aromáticas, tales como N-metilanilina y N-fenilbencilamina y las aminas heterocíclicas tales como pirrolidina, piperidina, morfolina, tiomorfolina, hexametenimina y piperazina.

10. Los compuestos de fórmula II empleados en el proceso de la invención son nuevos por sí mismos y pueden prepararse por halometilación de una azohidroxipiridona de fórmula:



en la que A, T, Y y n se definen como anteriormente.

- La halometilación puede realizarse mediante cualquier procedimiento convencional para este tipo de reacción, por ejemplo, la azohidroxipiridona puede calentarse en un di-
- 25.

solvente adecuado tal como dioxano, clorobenceno o un alcohol, con formaldehído y ácido clorhídrico.

5. Alternativamente, el compuesto de azopiridona puede tratarse con paraformaldehído, en una mezcla de ácido sulfúrico y clorosulfúrico, o con paraformaldehído y cloruro sódico en ácido sulfúrico concentrado o con sim-diclorodimetil-éter en ácido sulfúrico concentrado. Estas reacciones se llevan a cabo preferiblemente a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C.

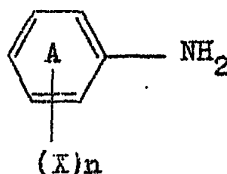
10. Se proporciona también un procedimiento alternativo para la preparación de colorantes de fórmula I, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula III con formaldehído o un generador de formaldehído y una amina secundaria de fórmula NHR^1R^2 , en donde X, T, Y, m, n, R^1 y R^2 se definen como anteriormente.

15. El procedimiento alternativo puede realizarse bajo condiciones convencionales para este tipo de reacción (la reacción de Mannich), por ejemplo, el compuesto de fórmula III puede calentarse con una amina secundaria de fórmula NHR^1R^2 y con paraformaldehído en un disolvente inerte, tal como dioxano, metanol, isopropanol, tolueno, etilenglicol, ácido acético y especialmente un hidrocarburo aromático halogenado, tal como clorobenceno, o-diclorobenceno y bromobenceno y compuestos alifáticos halogenados, tales como dicloruro de etileno y dicloruro de propileno. El colorante así producido puede aislarse entonces mediante precipitación con agua seguido por filtración u otros métodos convencionales.

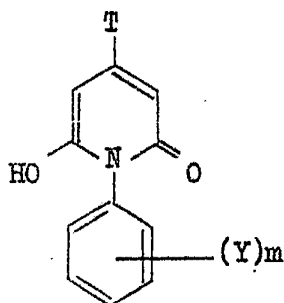
20.

25.

Las azohidroxipiridonas empleadas como materiales de partida, pueden obtenerse diazotando una amina de fórmula:



y copulando el compuesto de diazonio con una hidroxipiridona de fórmula:



Ejemplos de aminas que pueden emplearse en la prepa-

5. ración de los materiales de partida, incluyen: o-, m- ó p-cloroanilina; o-, m- ó p-bromoanilina, 3,4-dicloroanilina, 2,5-dicloroanilina, 4-aminobenzotri fluoruro, antranilato de metilo, 2-cianoanilina, 4-cianoanilina, 2-ciano-4-cloroanilina, 2-ciano-5-cloroanilina, 2-cloro-4-metilanilina, 2-ciano-4-metilanilina, 2-cloro-4-cianoanilina, 4-cloro-2-trifluormetil-
10. anilina, 2,4-dicianoanilina, 2-trifluormetilanilina.

Ejemplos de hidroxipiridonas que pueden ser empleadas para preparar los materiales de partida, incluyen:

- 1-(2'-clorofenil)-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, 1-(2'-metil-
15. fenil)-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, 1-fenil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, 1-(4'-metilfenil)-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, 1-(4'-clorofenil)-6-hidroxipirid-2-ona.

Las sales de los colorantes azóicos de la invención son valiosas para obtener teñidos de tonalidades fuertes sobre
20. materiales poliméricos, particularmente en forma de materiales textiles, en especial aquellos que contienen polímeros y copolímeros de acrilonitrilo y de dicianoetileno y poliéster, poliamidas y ésteres celulósicos. Los materiales poliméricos pueden estar modificados, por ejemplo modificados con ácidos.

25. Los colorantes de la invención pueden molturarse con

un ácido sólido soluble en agua, tal como ácido sulfámico o ácido cítrico, empastarse con ácido acético acuoso y disolverse en agua para dar soluciones acuosas adecuadas para teñir.

5 . Alternativamente, la base libre colorante puede disolverse en un disolvente adecuado, preferiblemente un ácido carboxílico orgánico acuoso, el cual puede contener opcionalmente más disolvente, proporcionando una formulación líquida concentrada que no forma un sedimento ni cristaliza tras un almacenamiento a baja temperatura. Como ejemplos de disolventes 10. apropiados, pueden mencionarse: ácido acético y ácido propiónico y como disolventes adicionales: metanol, propanol, etilenglicol y etanol.

Dichas formulaciones líquidas de las sales de los colorantes de la invención, constituyen otra característica de la 15. misma.

Las sales de los colorantes de la invención, pueden aplicarse a materiales de poliamida, éster de celulosa o particularmente de poliacrilonitrilo o polidicianoetileno, a partir de soluciones acuosas, preferiblemente a partir de baños 20. de teñidos ácidos o neutros (es decir, pH de 3 a 7) a temperaturas entre 40 y 120°C, preferiblemente entre 80 y 120°C, o mediante técnicas de estampación empleando pastas de estampación espesadas.

25. Sobre materiales textiles de poliacrilonitrilo, en especial cuando el poliacrilonitrilo ha sido modificado para que contenga grupos acídicos, se obtienen tonalidades brillantes que se distinguen por su buena solidez a la humedad y a la luz y por sus propiedades de formación.

30. Estas sales de los colorantes son en particular valiosas también para teñir, preferiblemente a partir de baños de

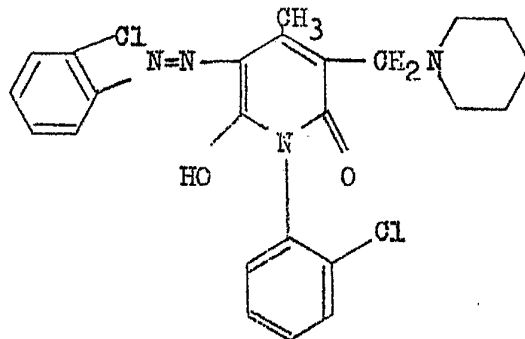
teñido neutros, materiales poliméricos de poliamida y poliéster que están modificados para que contengan grupos ácidos.

5. Los colorantes azóicos de la invención son así mismo valiosos como colorantes y pueden aplicarse a partir de dispersiones acuosas a fibras de poliamida, acetato de celulosa, triacetato de celulosa y poliéster.

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

10. EJEMPLO 1

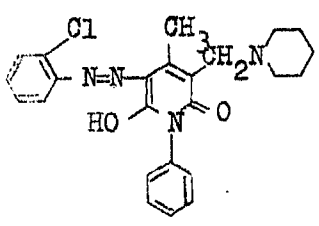
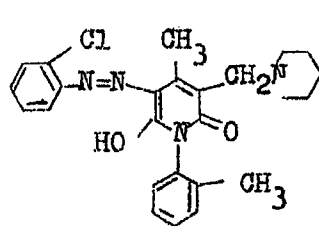
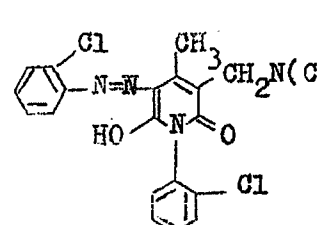
Se agita y calienta a 95-100°C, durante 20 horas, una mezcla de 2,81 partes de 1-(2'-clorofenil)-4-metil-5-(2'-clorofenilazo)-6-hidroxipirid-2-ona, 0,45 partes de paraformaldehído y 1,6 partes de piperidina en 33 partes de clorobenceno. El clorobenceno se separa por destilación con vapor de agua y la suspensión acuosa resultante se ajusta a un pH de 2 con ácido clorhídrico, se diluye con 1.200 partes de agua, se calienta a 100°C y la solución se filtra en caliente. El filtrado acuoso se enfría a 15-20°C y se basifica con la adición de amoníaco acuoso concentrado. El colorante precipitado se separa, se lava hasta estar libre de álcali, con agua, y se seca. Se obtienen 3,14 partes de un colorante amarillo verdoso de fórmula:



25. Cuando el colorante anterior se moltura con 0,80 partes de ácido sulfúrico y la mezcla resultante se empasta con

ácido acético acuoso, se disuelve en agua y se aplica a fibras de poliacrilonitrilo, se obtiene un tefido amarillo verdoso brillante con excelente solidez a la luz y al lavado y propiedades de compatibilidad muy buenas.

5. Los siguientes colorantes pueden obtenerse de forma análoga a la descrita en el ejemplo anterior. El componente diazo, el componente de copulación de piridona, la amina secundaria empleada en la reacción de Mannich, la estructura del colorante y la tonalidad sobre poliacrilonitrilo, se muestran en la siguiente tabla:

Ejemplo	Componente diazo	Componente de copulación de piridona	Amina usada en la reacción de Mannich	Estructura del tinte	Tonalidad sobre poliacrilonitrilo
2	2-cloro-anilina	1-fenil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	piperidina		amarillo verdoso
3	2-cloro-anilina	1-(2'-metilfenil)-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	"		"
4	"	1-(2'-clorofenil)-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	diethyl-amina		"

Ejemplo	Componente diazo	Componente de copulación de piridona	Amina usada en la reacción de Mannich	Estructura del tinte	Tonalidad sobre poli-acrilo-nitrilo
5	2-cloro-anilina	1-(2'-clorofenil)-4-metil-6-hidroxi-pirid-2-ona	dimetil-amina		amarillo-verdoso
6	2,5-di-cloro-anilina	1-fenil-4-metil-6-hidroxi-pirid-2-ona	piperi-dina		amarillo-verdoso
7	"	1-(2'-clorofenil)-4-metil-6-hidroxi-pirid-2-ona	"		"
8	"	1-fenil-4-metil-6-hidroxi-pirid-2-ona	morfolina		"
9	2-cloro-anilina	1-(4'-metilfenil)-4-metil-6-hidroxi-pirid-2-ona	piperidina		"

EJEMPLO 10

Se disuelve 1 parte del colorante descrito en el ejemplo 1 en una mezcla de 2 partes de ácido acético y 2 partes de agua. Se obtiene una formulación líquida móvil del colorante que no cristaliza tras el almacenamiento a baja temperatura.

5.

Se prepararon otros ejemplos de los colorantes de la invención a partir de los componentes azóicos y de copulación indicados en la tabla siguiente, seguido por la reacción con formaldehído y las aminas indicadas.

EJEMPLO	Componente diazo	Copulador de piridona	Amina usada en la reacción de Mannich
11	4-carbetoanilina	1-(4-clorofenil)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona	di-isopropilamina
12	2-cloro-4-cianoanilina	1-(4'-metoxifenil)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona	dietanolamina
13	2-trifluormetil-anilina	1-(2'-nitrofenil)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona	N-etil-N-(2-cianoetil)amina
14	4-aminoacetofenona	1-(4'-bromofenil)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona	N-metiletanolamina
15	4-aminobenzofenona	1-(2'-cianofenil)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona	N-metil(3'-metoxipropilamina)
16	2-bromoanilina	1-(4'-trifluormetilfenil)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona	pirrolidina
17	4-metoxi-2-cloroanilina	1-(4'-metoxycarbonilfenil)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona	hexahidroazepina
18	4-etil-2-bromoanilina	1-(2'-clorofenil)-6-hidroxi-4-fenilpirid-2-ona	N-metilbencilamina
19	2-cloroanilina	1-(2'-clorofenil)-6-hidroxi-4-etilpirid-2-ona	N-metilciclopentilamina
20	2-cloroanilina	1-(2'-cloro-4'-metil)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona	pirrolidina
21	2-cloroanilina	1-naftil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona	morfolina

Los colorantes anteriores, aplicados a fibras de poliacrilonitrilo, como soluciones acuosas de sus sales con ácidos orgánicos o inorgánicos, dan todos ellos tonalidades amarillo verdosas brillantes de buenas propiedades de solidez.

5.

EJEMPLO 22

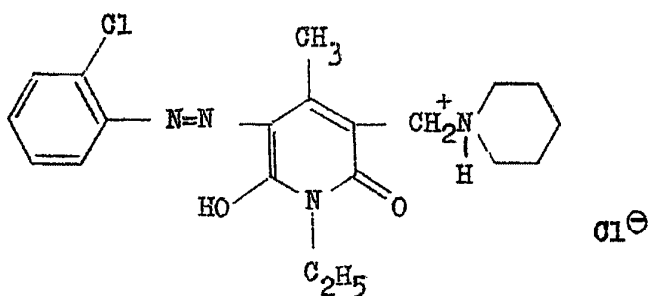
Se agitan bajo reflujo, durante 20 horas, 5,83 partes de la base colorante 1-etil-4-metil-5-(2'-clorofenilazo)-6-hidroxi-pirid-2-ona en 50 partes de diclorano conteniendo para-formaldehído equivalente a 5 moles de formaldehído por mol de partes de colorante y 5 partes de ácido clorhídrico concentrado. El licor de reacción se enfría entonces a temperatura ambiente y el producto cristalino se filtra, se lava con un poco de metanol y se seca. El producto en bruto se recristaliza entonces en tolueno.

10.

15.

Se calientan en un baño de vapor de agua, durante 1-2 horas, con 10 partes de piperidina, 1,75 partes de la base colorante clorometilada preparada anteriormente. La masa de reacción se enfría, se diluye con éter de petróleo (p.e. 40-60°C), se filtra el sólido, se lava con éter de petróleo y se seca. El colorante obtenido tiene la siguiente estructura:

20.



y tiñe el poliacrilonitrilo con tonalidades amarillo verdosas, a partir de un baño de teñido de ácido acético.

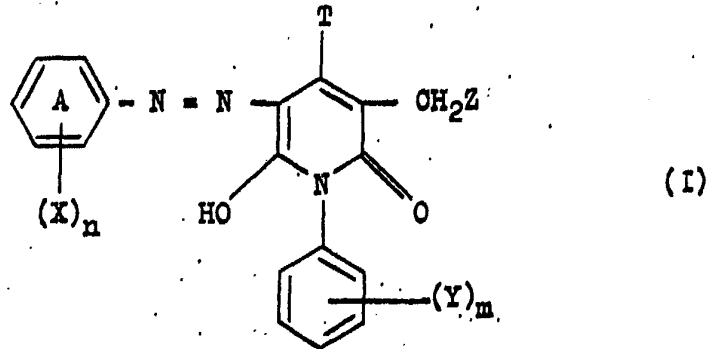
NOTA

25.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse

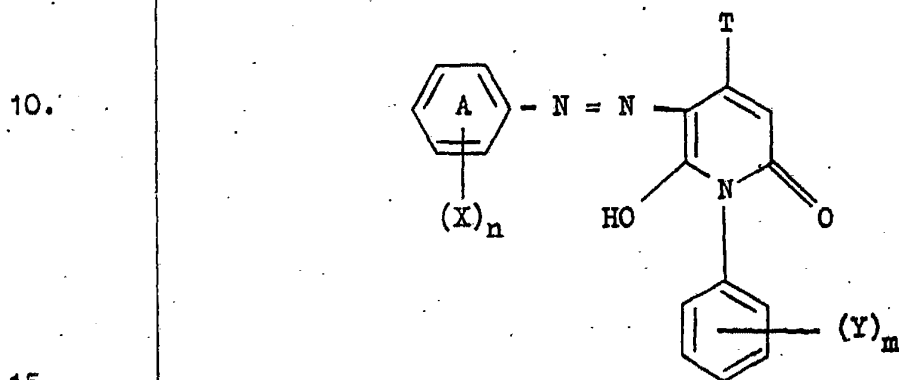
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra con el nº 59.620/72 de 27 de diciembre de 1.972; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita 1ª. Certificado de Adición, en España, sobre: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 398.509, presentada el 31 de diciembre de 1.971, por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS LIBRES DE GRUPOS ACIDO SULFONICO Y ACIDO CARBOXILICO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 398.509, presentada el 31 de diciembre de 1.971, por: Procedimiento para la obtención de colorantes azóicos libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, de fórmula I:



en la que X es un sustituyente sustractor de electrones seleccionado del grupo consistente en halógeno, éster de ácido carboxílico, ciano, trifluormetilo y acilo, Y es hidrógeno o un sustituyente no ionogénico seleccionado del grupo consistente en halógeno, alquilo, alcoxi, nitro, éster de ácido carboxíli-

5. co, acilo, ciano y trifluormetilo, ó Y es un grupo alquilenos que forma un anillo condensado con el anillo fenilo, Z es un grupo aminoterciario, T es un grupo alquilo inferior o arilo, n es 1 ó 2 y m es 1 ó 2, con preferencia 1, y el anillo A puede estar además opcionalmente sustituido con grupos alquilo o alcoxi; caracterizadas porque comprenden hacer reaccionar un compuesto de fórmula:



20. en la que A, X, T, Y, n y m se definen como anteriormente, con formaldehído o un generador de formaldehído y una amina secundaria de fórmula NHR^1R^2 en la que R^1 es un grupo alquilo, alquénilo, aralquilo o cicloalquilo o un derivado sustituido de los mismos y R^2 es un grupo del tipo representado por R^1 o un grupo arilo o arilo sustituido o, alternativamente, los grupos R^1 y R^2 , junto con el átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico; tras lo cual, y si se desea, se forma una sal del producto.

25. 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque como amina secundaria se hace reaccionar piperidina.

30. 3ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 398.509, presentada el 31 de diciembre de

1.971, por: Procedimiento para la obtención de colorantes azóicos libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 17 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 14 FEB. 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

GOMEZ ACEBS Y MODET

P. P. Firmados L. Gascón Forastades

