



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 845-I-Sp.

426282

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES
AZOICOS CATIONICOS.

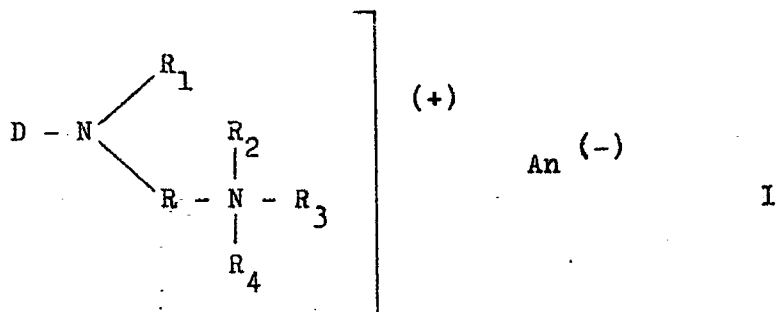
<p>Int. Cl.: C09B</p>

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana, residente
en Leverkuse-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

Constituye el objeto de la invención un proce-
dimiento para preparar colorantes azoicos catiónicos,
de fórmula.

BAD ORIGINAL



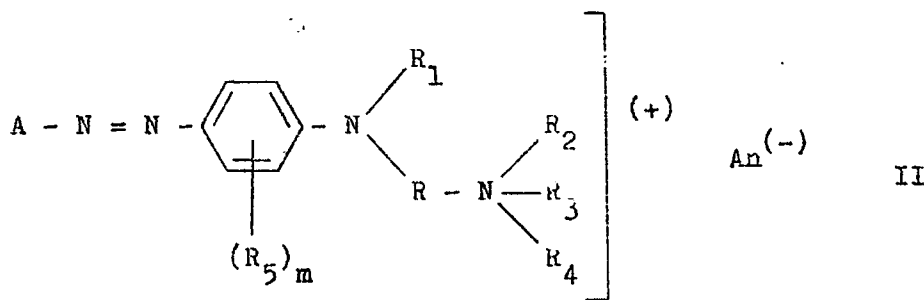
5

10

en la que D es el resto de un colorante azóico exento de grupos de ácido sulfónico, R es un radical alquilenno, R₁ es hidrógeno ó alquilo, R₂ es alquilo, alqueniilo ó aralquilo, R₃ es alquilo, pudiendo formar R₁ y R₂ ó R₂ y R₃ juntos el resto de un anillo heterocíclico, R₄ es hidroxialquilo con tres ó mas átomos de carbono ó arilhidroxietilo y An⁽⁻⁾ es un anión, y pudiendo los sustituyentes cíclicos y acíclicos contener - sustituyentes no ionógenos ulteriores.

15

Son preferidos los colorantes azóicos de la fórmula



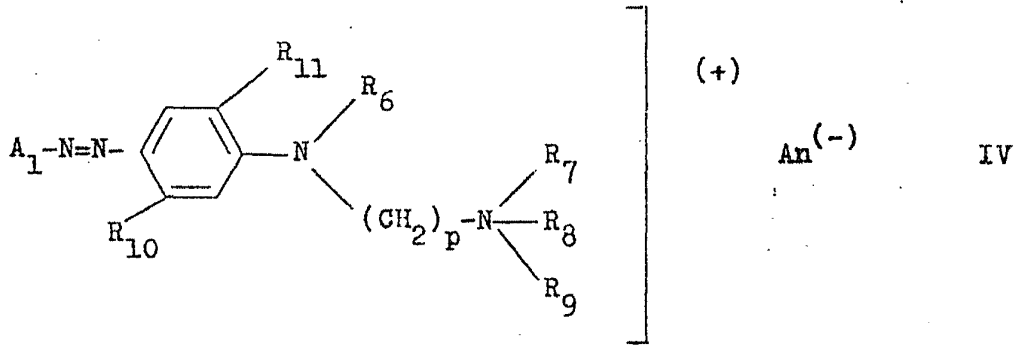
20

25

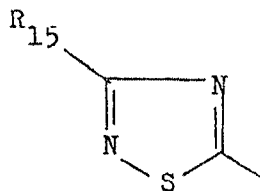
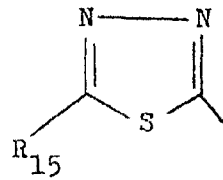
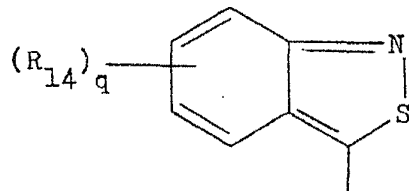
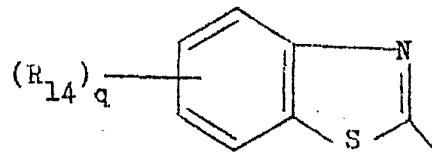
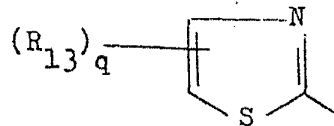
en la cual A representa el resto de un componente diazóico - aromático-carbocíclico ó aromático-heterocíclico, R₅ es halógeno, alquilo, alcoxi, ariloxi, acilo ó acilamino, m es uno de los números 0, 1, 2, 3 y 4, y en la cual los símbolos R, R₁, R₂, R₃, R₄ y An⁽⁻⁾ tienen los significados definidos con referencia a la fórmula (I).

30

De estos colorantes han de hacerse resaltar, aque-



en la cual A₁ representa restos de fórmulas



25

30

en donde R₁₃ es alquilo de C₁ a C₅, fenilo, ciano, nitro ó carbometoxi, R₁₄ es alquilo de C₁ a C₅, alcoxi de C₁ a C₄, fenoxi, nitro, carbometoxi ó halógeno, R₁₅ es hidrógeno, alqui-



lo de C_1 a C_5 , alcoxi de C_1 a C_4 , fenoxi, ciclohexilo, fenilo sustituido por metilo, etilo, metoxi, etoxi, nitro, cloro ó acetilamino, bencilo, metil- etil- ó fenilmercapto, bencilmercapto, dimetil- ó dietilamino, metil, etil ó fenilsulfonilo, q es uno de los números 0, 1 y 2, y en cuya fórmula IV, los símbolos R_6 a R_{11} , $An^{(-)}$ y p tienen los significados con referencia a la fórmula III.

De éstos colorantes son preferidos aquellos en los cuales n es uno de los números 1 a 3 y q es uno de los números 0 y 1.

Radicales alquilo apropiados son tales con 1 a 14 átomos de carbono y sus productos de sustitución, tales como β -cloro-etilo, β -cianoetilo ó β -metoxicarbonil-etilo.

Radicales alquilo R_4 particularmente apropiados son radicales 2-hidroxi-propilo, y 2-hidroxi-butilo no sustituidos ó sustituidos por alcoxi de C_1 a C_4 , alquenilo de C_2 a C_4 , fenoxi ó benciloxi.

Radicales alquilenos apropiados son, por ejemplo, radicales lineales ó ramificados con 2 a 5 átomos de carbono - que pueden estar sustituidos, por ejemplo un grupo metileno - puede estar sustituido por un grupo carbonilo.

Radicales arilo apropiados son particularmente radicales fenilo y naftilo eventualmente sustituidos.

Radicales acilo apropiados son particularmente radicales alquilcarbonilo y alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo.

Los sustituyentes R_1 y R_2 juntos forman particularmente el resto de un anillo de 5 a 6 miembros, por ejemplo de un anillo de piperacina.

Los sustituyentes R_2 y R_3 juntos forman particular-



mente el resto de un anillo de 5 ó 6 miembros, por ejemplo de un anillo de piperidina, piperidina ó morfolina.

Como aniones An⁽⁻⁾ entran en consideración aniones orgánicos e inorgánicos usuales para colorantes catiónicos.

5 Aniones inorgánicos son, por ejemplo, cloruro, bromuro, yoduro, hidroxilo, sulfato de hidrógeno, sulfato, amino sulfato, nitrato, fosfato de dihidrógeno, fosfato de hidrógeno, fosfato, carbonato, metosulfato, etosulfato, cianato ó isocianato.

10 Aniones orgánicos son, por ejemplo, formiato, acetato, cloroacetato, hidroxiacetato, cianoacetato, fenoxiacetato, propionato, 3-cloropropionato, 2-hidroxipropionato, 3-hidroxipropionato, 3-(3-hidroxietoxi)-propionato, laurato, oleato, glicolato, tioglicolato, citrato, glicerato, itaconato, acrilato, metacrilato, crotonato, oxalato, malonato, succinato, 15 glutarato, adipato, tartrato, fumarato, maleinato, etanosulfonato, aminoetanosulfonato, metilaminoetanosulfonato, acilaminoetilsulfonato, hidroxietanosulfonato, bencenosulfonato, alquilenobencenosulfonato de C₁ a C₁₂, benzoato, 2-hidroxibenzoato ó 4-hidroxibenzoato.

20 Son preferidos los aniones incoloros. Para teñir en un medio acuoso, son preferidos tales aniones que no afectan en forma demasiado fuerte la hidrosolubilidad del colorante. Para teñir en disolventes orgánicos, son preferidos tales aniones que aumentan la solubilidad del colorante en disolventes orgánicos, por ejemplo, laurato, oleato, dodecibencenosulfonato ó acetilamino-etil-sulfonato.

25 Por lo general, el anión es dado por el procedimiento de producción. Los colorantes se presentan generalmente como halogenuros ó acetatos. Los aniones pueden ser intercambia

30



dos, en forma conocida, por otros aniones.

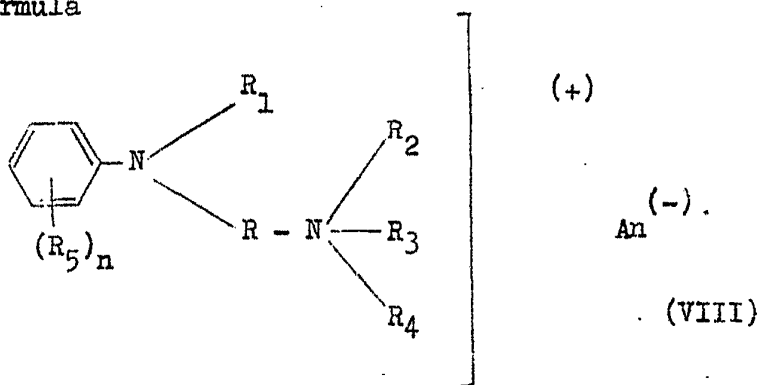
El procedimiento de la invención para preparar los colorantes de fórmula (I) comprende una copulación como última etapa de reacción. Por ejemplo, los colorantes (II) pueden ser producidos de tal manera que aminas de la fórmula

5



en la cual A tiene el significado indicado con referencia a la fórmula (II), se someten a diazotación y a copulación con compuestos de fórmula

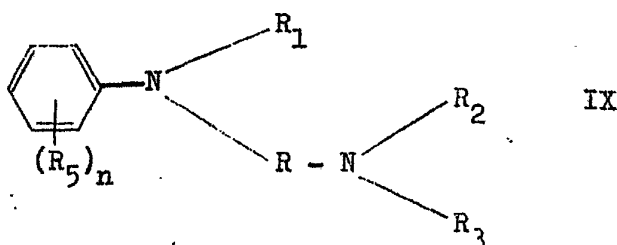
10



en la cual R a R₅, n y An⁽⁻⁾ tienen los significados definidos con referencia a la fórmula (I).

El componente de copulación (VIII) es producido por reacción de las aminas de la fórmula

15



en la cual R a R₅ y n tienen los significados indicados con



1-amino-4-clorobenceno, 1-amino-4-bromobenceno, 1-amino-4-me
tilbenceno, 1-amino-4-nitrobenceno, 1-amino-4-cianobenceno,
1-amino-2,5-dicianobenceno, 1-amino-4-metoxi carbonilbenceno,
1-amino-2,4-diclorobenceno, 1-amino-2,4-dibromobenceno, 1-ami
5 no-2-metil-4-clorobenceno, 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno, 1-
amino-2-ciano-4-nitrobenceno, 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno, 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
1-amino-2,4-dicianobenceno, 1-amino-2,4-diciano-3,5-dimetil-
benceno, 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno, 1-amino-2,6-dicloro-
10 ro-4-cianobenceno, 1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno, 1-ami
no-2,4-dinitro-6-clorobenceno, 1-amino-3-cloro-4-cianobenceno,
1-amino-2-ciano-5-clorobenceno, 1-amino-2-ciano-4,5,6-tricloro
benceno, 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno, 1-amino-2-ciano-
4-nitro-6-clorobenceno, 1-amino-2,6-diciano-4-nitrobenceno,
15 1-amino-2,4-diciano-4-clorobenceno, 1-amino-2,6-diciano-4-me
tilbenceno, 1-amino-2-metil-4-nitrobenceno, 1-amino-2-bromo-
4-nitrobenceno, 1-amino-2-ciano-benceno, 2-amino-1,3,4-tiadia
zol, 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-etil-1,3,4-
tiadiazol, 2-amino-5-n-propil-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-iso
20 butil-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-ter-butil-1,3,4-tiadiazol,
2-amino-5-sec-butil-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-n-pentil-1,3,4-
tiadiazol, 2-amino-5-iso-pentil-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-(3-
metoxietil-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-ciclohexil-1,3,4-tiadia
zol, 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-(p-nitrofenil)-
25 -1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-(p-clorofenil)-1,3,4-tiadiazol, 2-
amino-5-(2,4-diclorofenil)-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-(4-feno
xifenil)-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-bencil-1,3,4-tiadiazol,
2-amino-5-n-hexil-1,3,4-tiadiazol, 5-amino-1,2,4-tiadiazol,
3-fenil-5-amino-1,2,4-tiadiazol, 5-amino-3-(4-clorofenil)-1,2,
30 4-tiadiazol, 5-amino-3-(2,4-diclorofenil)-1,2,4-tiadiazol, 5-



amino-3-(4-nitrofenil)-1,2,4-tiadiazol, 5-amino-3-bencil-1,2,
4-tiadiazol, 5-amino-3-butil-1,2,4-tiadiazol, 2-amino-benzo
tiazol, 2-amino-6-metoxibenzotiazol, 2-amino-6-nitrobenzotia
zol, 2-amino-5,6-dimetoxi-benzotiazol, 2-amino-6-benzoxibenzot
5 tiazol, 2-amino-6-clorobenzotiazol, 2-aminotiazol, 2-amino-5-
ciano-tiazol, 2-amino-5-nitro-tiazol, 2-amino-5-fenil-tiazol,
2-amino-5-(p-tolil)-tiazol, 2-amino-4-metil-5-nitro-tiazol, 2-
amino-4-metil-5-feniltiazol, 3-amino-2,1-benzisotiazol, 5-ni
tro-3-amino-2,1-benzisotiazol, 5-nitro-7-cloro-3-amino-2,1-ben
10 zisotiazol, 5-nitro-7-bromo-3-amino-2,1-benzisotiazol, 5-clo
ro-3-amino-2,1-benzisotiazol, 5,7-dicloro-3-amino-2,1-benziso
tiazol.

Compuestos apropiados (IX) son: N-etil-N-(β -dime
tilaminoetil)-anilina, N-etil-N-(β -dimetilaminobutil)-anili
15 na, N-(β -metoxietil-N-(β -dimetilaminoetil)-anilina, N-(β -
cloroetil-N-(β -dimetilaminoetil)-anilina, N-propil-N-(β -
dimetilaminoetil)-anilina, N-n-butil-N-(γ -dimetilamino-n-
propil)-anilina, N-etil-N-(β -dimetilaminoetil)-m-toluidina,
N-metil-N-(β -metil-n-butil-aminoetil)-m-toluidina, N-etil-
20 N-(β -dimetilaminoetil)-2,5-dimetoxi-anilina, N-etil-N-(β -
di-n-propil-aminoetil)-anilina, N-(β -metoxietil-N-(β -dime
tilaminoetil)-m-toluidina, N-etil-N-(β -aminoetil)-anilina,
N-etil-N-(β -metilaminoetil)-anilina, N-n-butil-N-(γ -dime
tilaminopropil)-anilina, N-metil-N-(γ -di-(β -cloroetilamino
25 propil)-anilina, N-metil-N-(β -metil-n-butil-aminoetil)-m-to
luidina, N-etil-N-(β -metil-(β -ciano-etil)-amino-etil)-ani
lina, N-etil-N-(β -cianoetil-aminoetil)-anilina, N-metil-N-
(δ -dimetilamino-butil)-m-toluidina, N-(β -hidroxietil-N-(β -
cloropropil-aminoetil)-anilina, N-metil-N-(dimetil-aminoetil)-
30 2,5-dietoxi-anilina, N-etil-N-(β -di-n-propil-aminoetil)-ani



lina, N-etil-N- (β -metilcarbometoximetil-amino-etilanilina, N-etil-N-(β -dimetilaminoetil)-3-metil-6-metoxi-anilina, N-3-metil-butyl-N-dimetilaminoetil-anilina, N-etil-N-(β -dimetil aminoetil)-3-acetilamino-anilina ó N-etil-N-(β - dimetilamino etil)-3-metilsulfonil-anilina.

Los colorantes de acuerdo con la invención son particularmente apropiados para teñir y estampar fibras, tejidos y velos de fibras de polimerizados obtenidos a partir de acrilonitrilo ó 1,1,dicianoetileno ó copolimerizados de éstos componentes con otros compuestos de vinilo, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, vinilpiridina, vinilimidazol, ésteres de ácidos acrílicos y metacrílico; así como fibras, tejidos y velos de fibras de poliésteres ácidamente modificados, tales como los descritos por ejemplo en las Patentes norteamericanas Nos. 2.893.816, 3.018.272 y 3.166.531, y de poliamidas ácidamente modificadas, tales como las descritas por ejemplo en las Patentes norteamericanas Nos. 3.039.990 y 3.454.351.

La teñidura puede ser efectuada, como es usual con colorantes catiónicos, preferiblemente en un baño neutro ó acuoso ácido a temperaturas de 40 a 100°C ó bajo presión a temperaturas encima de 100°C. Puede ser efectuada bajo adición de las usuales sustancias auxiliares, por ejemplo en presencia de agentes retardadores, tales como cloruro de dodecildimetil-bencilamonio, ó de agentes auxiliares no iónicos, tales como alcohol estearílico con 50 moles de óxido de etileno, ó en presencia de agentes aceleradores de la teñidura, tales como benciloxipropionitrilo.

Aquellos colorantes que son bien solubles en disolventes orgánicos, pueden ser aplicados también para teñir en



disolventes orgánicos, por ejemplo hidrocarburos clorados.

En la aplicación para estampar los mencionados poli-
merizados, a las preparaciones colorantes pueden agregarse -
las usuales sustancias auxiliares, tales como agentes mojan-
tes y espesativos.

5

Los colorantes pueden ser aplicados con particular
ventaja para teñir preparaciones de hilado de poliacrilonitri-
lo antes del proceso de hilar en seco, ó para teñir hilos pro-
ducidos según el procedimiento de hilar en mojado, antes del
estirado.

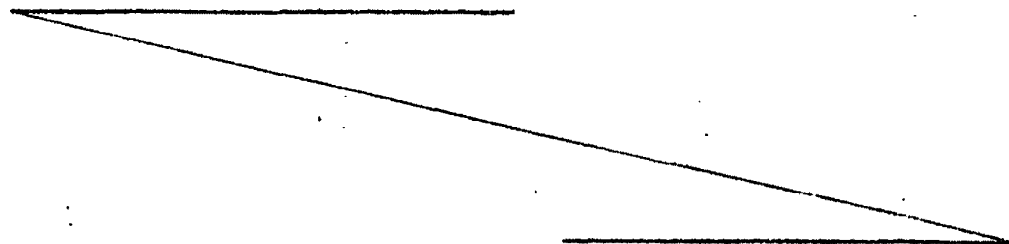
10

El procedimiento de hilar en mojado produce un hilo
que, no obstante su lavado posterior, contiene todavía sulfo-
cianuro. Los iones de sulfocianuro forman con la mayoría de
los colorantes básicos sales difícilmente solubles. Los colo-
rantes según la invención, sin embargo, quedan en solución en
presencia de iones de sulfocianuro.

15

La ya mencionada buena solubilidad de los nuevos co-
lorantes permite la preparación de soluciones altamente con-
centradas que, en lugar de las preparaciones en polvo, pueden
ser aplicadas ventajosamente para los citados procedimientos
de teñir y estampar. Por ejemplo, pueden prepararse solucio-
nes almacenables a un 10 % hasta un 60 % de los colorantes en
agua y/ó disolventes orgánicos, tales como ácido fórmico, áci-
do acético, ácido propiónico, ácido láctico, alcoholes poliva-
lentes, éteres ó ésteres ó hidrocarburos halogenados.

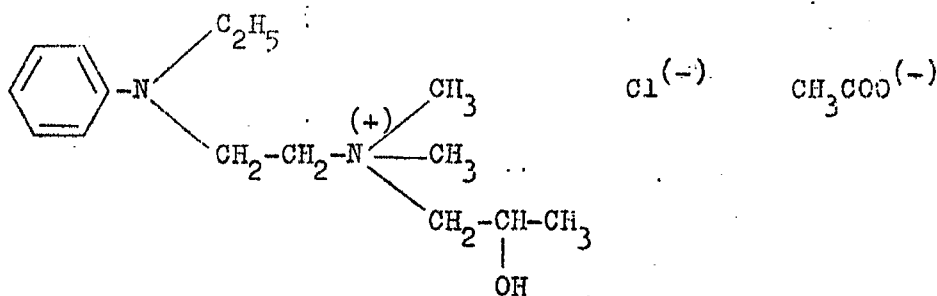
20
25





Ejemplo 1

17 g. de 2-cloro-4-nitro-anilina se distribuyen finamente en 50 g. de agua y 50 g. de ácido clorhídrico concentrado. En la suspensión enfriada hasta 0°C se hace entrar una solución enfriada de 7 g. de nitrito de sodio en 130 g. de agua, de tal modo que por refrigeración con hielo puede mantenerse la temperatura a 0 - 5°C. Después de una agitación durante aproximadamente 2 horas, se destruye con ácido amidosulfónico un exceso de nitrito eventualmente existente. En la solución de sal de diazonio eventualmente aclarada por filtración, se hace entrar lentamente una solución de 25 g. del siguiente compuesto



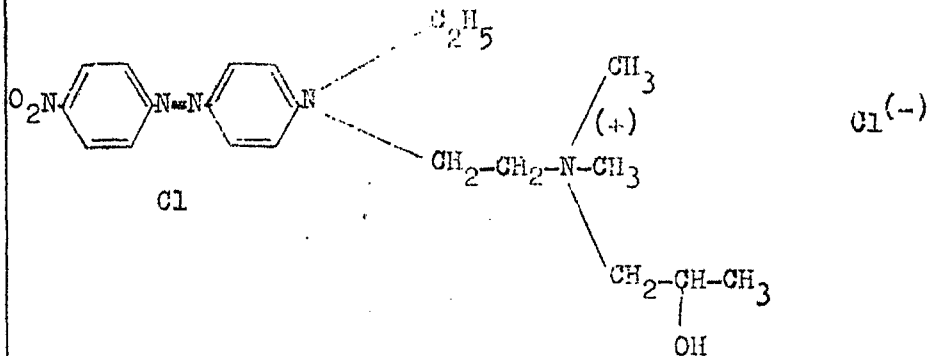
en 70 g. de agua ajustada a una reacción débilmente ácida, a la temperatura de 0 a 5°C. Bajo buena agitación se instilan - aproximadamente 60 g. de una lejía de sosa cáustica al 20 % hasta alcanzarse el valor pH de 6,5. Al cabo de 2 horas se agregan 30 g. de sal común. Bajo agitación se deja cristalizar el colorante precipitado al principio como una pasta viscosa. Entonces se recoge por succión el colorante cristalino y se lo libera de la lejía madre al grado mas amplio posible, a fin de mantener la contaminación con sal cuanto mas baja posible.

25

30



Después del secamiento se obtiene el colorante:



con un rendimiento de 42 g.

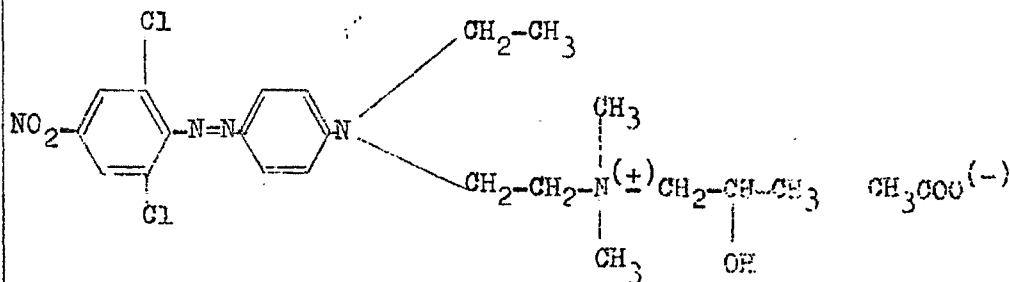
5 El componente cuaternario de copulación fue obtenido con el siguiente modo operativo: 19,5 g N-(β -dimetilamino -etil)-N-etil-anilina se disuelven en 60 g de agua y 10 g de ácido clorhídrico. En ésta solución se instilan bajo agitación a la temperatura de 70 a 75°C 8 g de óxido de propileno, de tal modo que se presenta un pequeño exceso. Al cabo de en total 3

10 horas, a la solución de reacción se aplica un vacío débil para eliminar el exceso de óxido de propileno.

Ejemplo 2

En un vaso para teñir se introducen 1000 cm³ de agua. Por adición de ácido acético se ajusta el valor pH a 4,5. Durante el calentamiento se disuelven en éste baño de teñir 0,2 g

15 del producto de adición de 50 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol graso y se agregan 2 cm³ de la solución de colorante.





que se distribuyen de inmediato en forma clara. A 50°C se introducen en éste baño de teñir 50 g de hilado de poliacrilonitrilo y se aumenta la temperatura en 20 a 30 minutos a 90°C. Se tñe durante una hora a 98-100°C. Subsiguientemente se enjuga y se lava el hilado. La teñidura tiene un color pardo amarillento y muestra excelentes propiedades de resistencia.

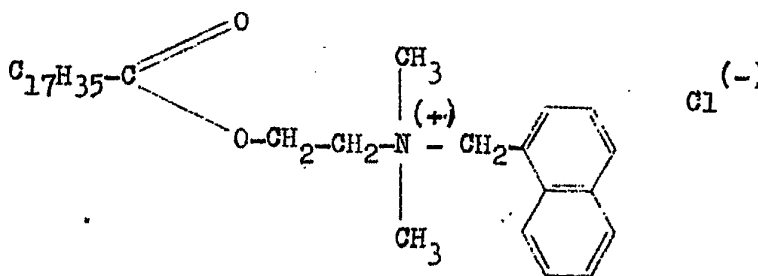
Se obtiene una teñidura comparablemente buena si, en lugar del hilado de poliacrilonitrilo, se tiñen hilos de poliésteres y poliamidas acidamente modificados en cantidades iguales.

5

10

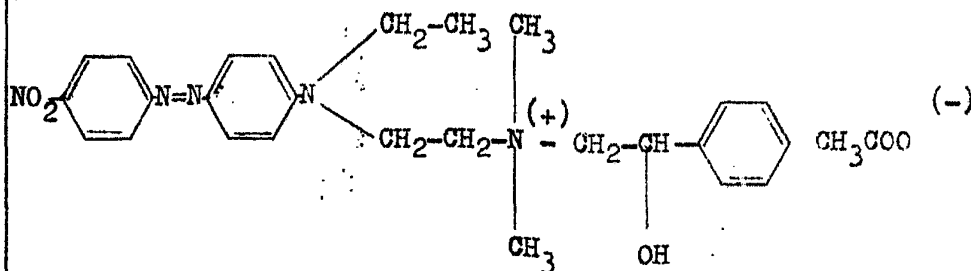
Ejemplo 3

En un vaso para teñir se introducen 1000 cm³ de agua y 0,3 g del compuesto cuaternario de la siguiente fórmula:



Se calienta el baño de teñir a 50°C y se lo carga con 50 g de hilado de poliacrilonitrilo. Al cabo de 10 minutos, bajo agitación se agrega 1 cm³ de la solución de colorante:

15



y se calienta el baño de teñir a 98-100°C. Al cabo de una hora,



la teñidura queda terminada. El hilado es enjuagado, lavado y secado. El mismo queda teñido de un modo excelentemente uniforme con un color rojo fuerte opaco. La resistencia a la luz de la teñidura está a 7.

5

Ejemplo 4

Con la solución de colorante del ejemplo anterior, se prepara la siguiente pasta para estampar:

80 partes de la solución de colorante

500 partes de espesativo de alginato

10

10 partes de ácido acético

410 partes de agua.

15

Un tejido de poliacrilonitrilo es estampado según el procedimiento de serigrafía con un dibujo y es secado y tratado en un generador de vapor, hasta que este fijado el colorante. Subsiguientemente el estampado es sometido al enjuague, al lavado, a un enjuague adicional y al secamiento. La fijación procedió, después del tiempo usual de fijación, a un grado tal que en el enjuague y el lavado, apenas puede ser removido colorante.

20.

Ejemplo 5

En un aparato cerrado para teñir que esta equipado para teñir con soluciones de colorante, se prepara una mezcla colorante de las siguientes sustancias:

1000 cm³ de percloroetileno,

25

5 g de un emulsionante preparado por adición de 30 moles de óxido de etileno a aceite de cacino,

4 g de dietanolamida de ácido cláico,

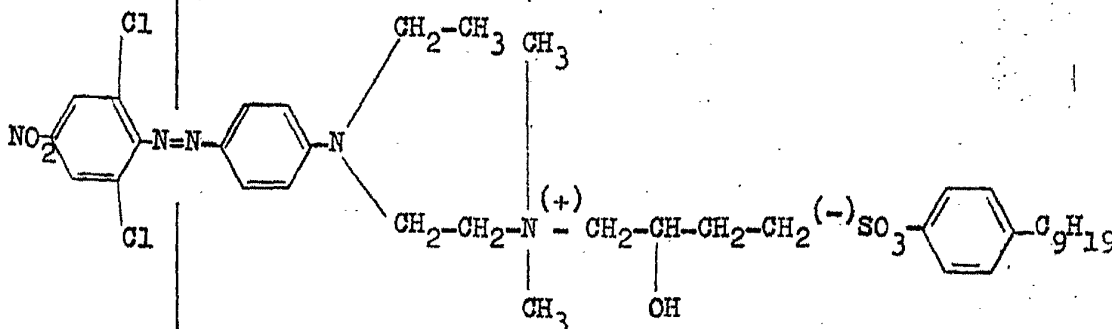
8 g de agua y

30

4 g del preparado de colorante pardo amarillento



soluble en percloroetileno de la siguiente consti-
tución:



5

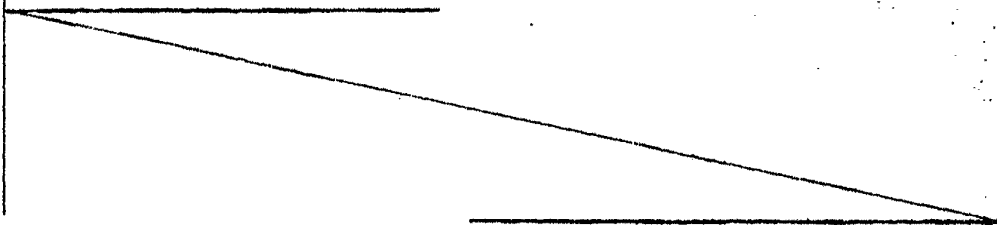
En la emulsión de colorante formada por buena agi-
tación, se introducen 100 g de un tejido de punto de acriloni-
trilo. En el aparato cerrado, bajo circulación, se calienta el
baño de teñir durante una hora a 96-98°C. Subsiguientemente
se lava el tejido con percloroetileno y se lo seca. Se obtiene
un tejido de punto teñido de color pardo amarillento que con-
servó su condición mullida origina.

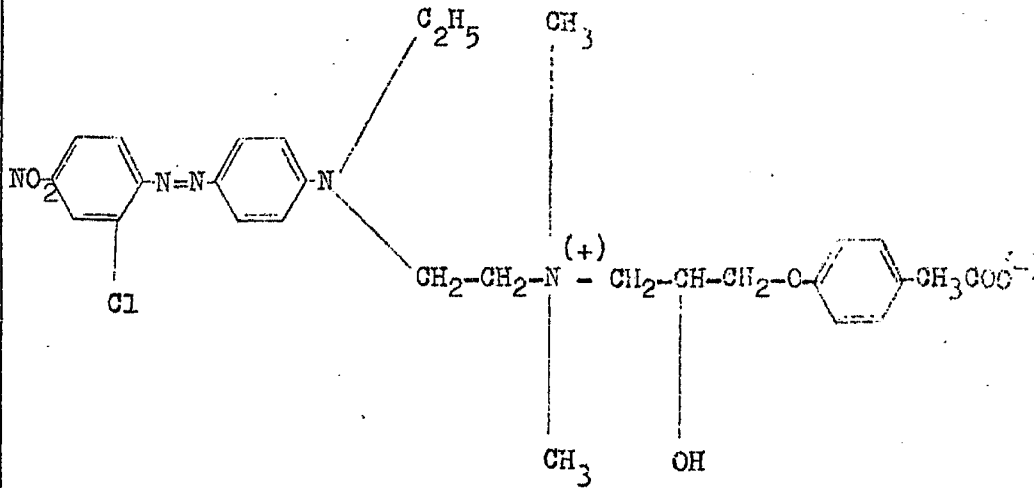
10

Ejemplo 6

15

En un vaso para teñir se introducen 1000 cm³ de
agua. Después del calentamiento hasta 55-60°C, en el agua se
emulsionan 3 g de éster metílico de ácido cresótico ajusta-
dos a una condición emulsionable y se agregan 100 g de un hi-
lado de poliéster básicamente teñible. Se hace un pretrata-
miento durante 10 a 15 minutos con el llamado carrier y en-
tonces se agrega 1 g de la solución de colorante:





Se calienta a 98-100°C y se termina la teñidura en una hora a esta temperatura.

5 El hilado de poliéster queda teñido con un color rojo opaco.

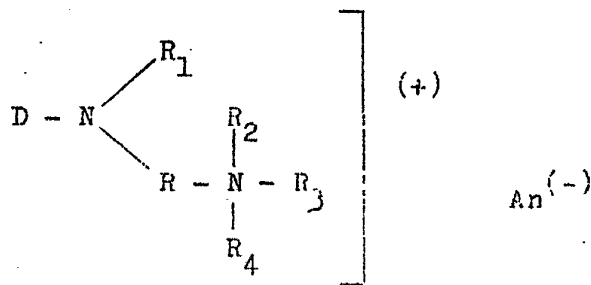
N O T A

10 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 presente invento, corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 26 de febrero de 1.973, bajo el número P 23 09 528.5, acogiéndose por lo tanto a los benefi-

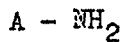


cios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, -
 sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS
 CATIONICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de colorantes azóicos catiónicos, de fórmula

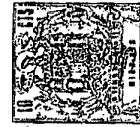


en la que D es el resto de un colorante azóico exento de grupos de ácido sulfónico, R es un radical alquileo, R₁ es hidrógeno ó alquilo, R₂ es alquilo, alquenilo ó aralquilo, R₃ es alquilo, pudiendo formar R₁ y R₂ ó R₂ y R₃ juntos el resto de un anillo heterocíclico, R₄ es hidroxialquilo con tres o mas átomos de carbono ó arilhidroxietilo y An⁽⁻⁾ es un anion, y pudiendo los sustituyentes cíclicos y acíclicos contener sustituyentes no ionógenos ulteriores; caracterizado porque aminas de fórmula

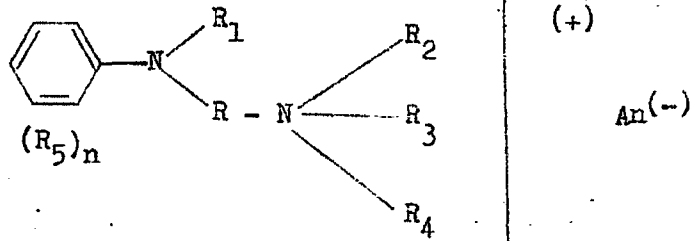


en la cual A representa el resto de un componente diazóico aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico, se someten a diazotación y las aminas diazotadas se someten a copulación con compuestos de fórmula:

Reg



1974



en la que R, R₁, R₂, R₃ y R₄ se definen como anteriormente, y R₅ es halógeno, alquilo, alcoxi, ariloxi, acilo o acilamino, n es uno de los números de 1 a 5 y An⁽⁻⁾ es un anión.

5

2.- Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos catiónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 13 MAYO 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GÓMEZ ACEBO Y ASPEI
 p. Firmado: L. Gaste Fernández