

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

| |
|-----------------------|
| NUMERO |
| 462.527 |
| FECHA DE PRESENTACION |
| 21.9.77 |

A 1

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|-----------------|----------|---------|
| 30 PRIORIDADES: | | |
| 31 NUMERO | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 12070/76 | 23.9.76 | SUIZA |

| | | |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C09B / D06P | |

| |
|---|
| 64 TITULO DE LA INVENCION |
| UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AZOICOS CATIONICOS. |

| |
|--------------------|
| 71 SOLICITANTE (S) |
| SANDOZ A.G. |

| |
|---------------------------|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| CH-4002 BASLE - Suiza |

| |
|---|
| 73 INVENTOR (ES) |
| Dr. Manfred Greve, de nacionalidad alemana. |

| |
|-----------------|
| 72 TITULAR (ES) |
| |

| |
|-----------------------------|
| 74 REPRESENTANTE |
| D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU. |

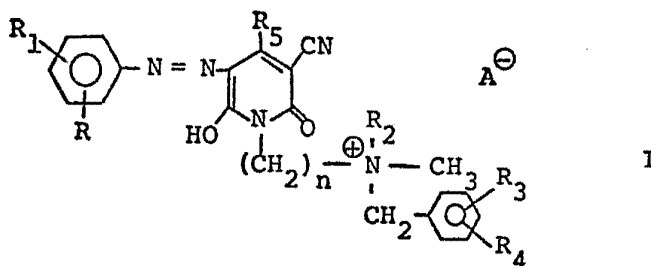
Caso 150-3947

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS

ORGANICOS

La presente invención se refiere a compuestos azoicos catiónicos.

5 La invención proporciona compuestos de fórmula I,



en la que R significa un átomo de cloro o de bromo, de preferencia un átomo de cloro, en especial un átomo de cloro en una posición meta con relación al grupo azoico;

10 R₁ significa un grupo alquilo C₁-C₄ de cadena recta o ramificada, sin substituir, de preferencia un grupo metilo, en particular un grupo metilo en la posición para con relación al grupo azoico,

15 R₂ significa -CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇ o n-C₄H₉, de preferencia -CH₃,

20 R₃ y R₄ significan, independientemente la una de la otra, un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo o un grupo metilo, de preferencia un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo; de preferencia uno, y de mayor preferencia, ambos símbolos R₃ y R₄ significan hidrógeno,

R₅ significa un grupo metilo o etilo, de preferencia un grupo metilo,

n significa 2 ó 3, de preferencia 3, y

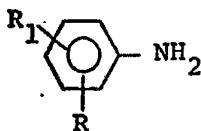
A^{\ominus} significa un anión.

5 Como clase preferida de los compuestos de fórmula I pueden darse los compuestos en los que R significa un átomo de cloro, de preferencia en una posición meta, R_1 significa un grupo metilo, de preferencia en la posición para, R_2 significa un grupo metilo, R_3 y R_4 significan, independientemente la una de la otra, un átomo de hidrógeno o de cloro, o un grupo metilo, de preferencia, uno y de mayor preferencia ambos símbolos R_3 y R_4 significan hidrógeno, R_5 significa un grupo metilo y el símbolo n significa 3; otros
10 compuestos de fórmula I particularmente preferidos son los en los que R significa m-Cl, R_1 significa p-CH₃, R_2 significa -CH₃, R_3 y R_4 significan, cada una, hidrógeno, R_5 significa -CH₃ y n = 3.

15 El anión A^{\ominus} puede ser cualquiera de los aniones habitualmente utilizados en la preparación de colorantes básicos, de preferencia un anión no cromofórico. Como ejemplos pueden citarse los halogenuros, por ejemplo los aniones cloruro y bromuro, los aniones sulfato, bisulfato, metilsulfato, aminosulfonato, perclorato, bencenosulfonato, oxalato, maleinato, acetato, propionato, lactato,
20 succinato, tartrato, malato, metanosulfonato y benzoato, los aniones de las sales dobles del cloruro de cinc y los aniones de los ácidos bórico, cítrico, glicólico, diglicólico y adípico.

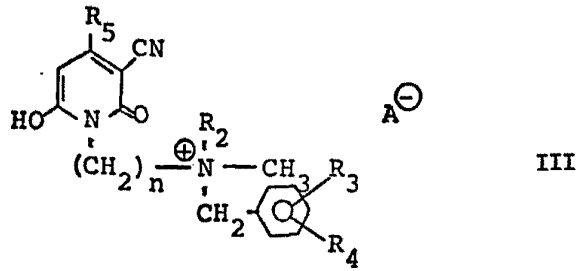
La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de los compuestos de fórmula I, caracterizado porque

25 a) se copula el producto de la diazotación de una amina de fórmula II,

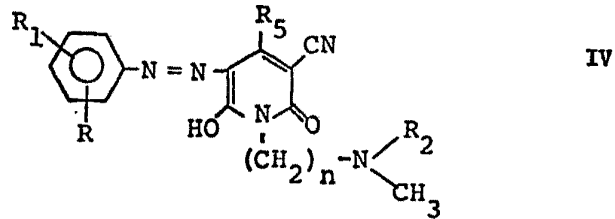


II

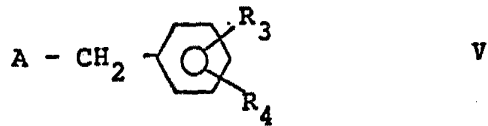
con un componente de copulación de fórmula III,



o b) se cuaterniza un compuesto de fórmula IV,



utilizando un compuesto de fórmula V,



en la que A significan un radical capaz de producir un ion A^{\ominus} .

5 El procedimiento arriba mencionado puede llevarse a cabo de manera habitual. La copulación según el procedimiento del apartado a) se realiza ventajosamente en un medio acuoso o acuoso/orgánico neutro o alcalino, a una temperatura comprendida entre -10°C y la temperatura ambiente, eventualmente en presencia de un acelerador de la copulación, tal como la piridina o la urea. La cuaternización
10 según el procedimiento del apartado b) puede efectuarse en un disolvente, en una suspensión acuosa o en un exceso del compuesto de fórmula V, si necesario a temperatura elevada y en un medio tamponado. Como compuesto de fórmula V, es particularmente ventajoso utilizar el
15 cloruro de bencilo.

En caso dado, el anión A^{\ominus} obtenido en el compuesto de fórmula I resultante puede substituirse por otro anión A^{\ominus} diferente, por ejemplo utilizando un intercambiador de iones o mediante reacción con sales o ácidos, eventualmente en varias etapas, por ejemplo vía el hidróxido o el bicarbonato, o bien mediante los procedimientos descritos en las Solicitudes de patente alemanas n^{os} 2,001,748 y 2,001,816.

El compuesto de fórmula I resultante puede aislarse y purificarse de manera convencional.

Los compuestos de las fórmulas III, IV y V o son conocidos o pueden obtenerse a partir de materias de partida disponibles mediante procedimientos habituales.

Los compuestos de fórmula I pueden utilizarse como colorantes. Son particularmente apropiados para la tintura y la estampación de substratos teñibles con colorantes catiónicos, por ejemplo de fibras, de filamentos o de textiles constituidos totalmente o en parte de polímeros o de copolímeros del acrilonitrilo o del diciano-etileno asimétrico, o de poliamidas o de poliésteres sintéticos modificados por grupos ácidos. Poliamidas de esta clase están descritas, por ejemplo, en la Patente belga n^o 706,104 y poliésteres de este tipo están descritos, por ejemplo, en la Patente estadounidense n^o 3,379,723.

La tintura o la estampación sobre estos substratos puede llevarse a cabo de manera habitual; se tiñe, por ejemplo, en un medio acuoso, neutro o ácido, a una temperatura comprendida entre 60°C y la temperatura de ebullición, o bien bajo presión a una temperatura superior a 100°C. Se puede teñir asimismo utilizando baños orgánicos, por ejemplo como descrito en la Solicitud de patente alemana n^o 2,437,549.

Los nuevos colorantes pueden ser combinados con otros colorantes básicos que tienen un débil factor de combinabilidad. Presentan, además una buena estabilidad a la hidrólisis y una buena solubilidad en agua; proporcionan tinturas uniformes de una inten-

5 sidad muy buena y suben muy bien sobre los substratos. Las tintu-
ras conseguidas sobre los substratos arriba mencionados, se carac-
terizan por sus notables solideces al lavado, al sudor, a la subli-
mación, al plisado, al planchado, al prensado en caliente, al agua,
al agua de mar, al lavado en seco, al sobreteñido y a los disolven-
tes.

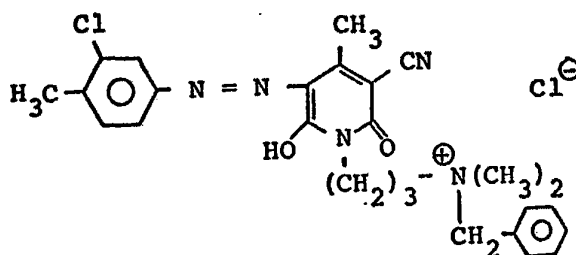
 Los compuestos de fórmula I pueden utilizarse asimismo
para la coloración de materias plasticas en la masa, para la colo-
ración de papel y para la tintura de cuero.

10 Antes de su utilización, los compuestos de fórmula I pue-
den transformarse, si se desea, en preparaciones tintóreas estables,
líquidas o sólidas. Tales preparaciones se obtienen, por ejemplo
mediante molturación o granulación, o por disolución en disolventes
apropiados, eventualmente con adición de agentes auxiliares, tales
15 como agentes de estabilización o agentes solubilizantes, como por
ejemplo la urea. Tales preparaciones pueden producirse, por ejemplo,
mediante los procedimientos descritos en las Solicitudes de patente
francesas n^{OS} 1,572,030 y 1,581,900, y en las Solicitudes de patente
alemanas n^{OS} 2,001,748 y 2,001,816.

20 Los Ejemplos siguientes tienen el objeto de ilustrar la
invención más detalladamente. Todas las partes y todos los porcenta-
jes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en gra-
dos centígrados.

EJEMPLO 1

Se agitan 14 partes de 1-amino-3-cloro-4-metilbenceno en 100 partes de agua y 25 partes de ácido clorhídrico al 30%, y se diazota de modo convencional con nitrito de sodio a una temperatura de 0-5°. Se descompone el exceso de ácido nitroso con ácido amido-sulfónico, y la solución se filtra hasta que quede límpida, A la solución del cloruro de diazonio se le añaden, por gotas, por espacio de 2 horas a 0-5°C, 37 partes de cloruro de 1-(3'-N',N',N'-dimetilbencil-amonio-propil)-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidro-piridina en forma de una solución clorhídrica acuosa al 10%. Una vez finalizada la copulación, se filtra con succión el colorante que se separa en agujas de color amarillo, se lava y se seca en vacío a 80°. El colorante puede purificarse ulteriormente mediante recristalización, a temperatura de ebullición, en ácido acético acuoso, diluido. El colorante obtenido de este modo corresponde a la fórmula



y tiñe tejidos de poliacrilonitrilo en matices amarillos.

El mismo colorante puede obtenerse mediante diazotación de 1-amino-3-cloro-4-metilbenceno según descrito más arriba, y copulación con 1-(3'-N',N'-dimetilamino-propil)-2-ceto-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidro-piridina y subsiguiente cuaternización del colorante así obtenido en un medio acuoso o en un disolvente orgánico, por ejemplo clorobenceno, con cloruro de bencilo, en presencia de un agente aceptor de ácidos.

EJEMPLO DE APLICACION A

En un molino de polvo se molturan durante 4 horas 20 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 y 80 partes de dextrina. (La misma mezcla de colorante puede obtenerse preparando una
5 pasta con 100 partes de agua y secándola por atomizador). 1 parte de la preparación así obtenida se empasta con 1 parte de ácido acético al 40% y la pasta se recubre con 200 partes de agua desmineralizada y luego se la hierve durante poco tiempo. Seguidamente se la diluye con 7.000 partes de agua desmineralizada, se le añaden 2 partes de
10 ácido acético glacial y luego se la introduce en un baño de tintura a 60° junto con 100 partes de un género de poliacrilonitrilo. El género puede tratarse previamente, si se deseara, durante 10 a 15 minutos a 60° en un baño que consta de 8.000 partes de agua y de 2 partes de ácido acético glacial.

15 Se lleva el baño a 98° - 100° por espacio de 30 minutos y se lo mantiene a ebullición durante 1 hora y media. El género teñido se recoge y se aclara. Se obtiene una tintura amarilla con buenas solidez a la luz y al mojado.

De acuerdo con un procedimiento alternativo, se disuelven 10 partes del colorante del Ejemplo 1, en 60 partes de ácido
20 acético glacial y 30 partes de agua. Se obtiene una solución de colorante concentrada, estable, con un contenido en colorante de un 10% aproximadamente, que puede utilizarse para la tintura sobre poliacrilonitrilo de manera similar a la descrita anteriormente.

25 EJEMPLO DE APLICACION B

En un molino de bolas se mezclan durante 48 horas 20 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 junto con 80 partes de dextrina; una parte de la preparación así obtenida se empasta con 1 parte de ácido acético al 40%, la pasta se recubre con
30 200 partes de agua desmineralizada y luego se hierve durante poco

tiempo. La tintura se realiza del modo siguiente, utilizando esta solución madre:

- 5 a) La solución madre se diluye con 7.000 partes de agua des-
mineralizada, se añaden sucesivamente 21 partes de sulfato de
sodio calcinado, 14 partes de sulfato de amonio, 14 partes de
10 ácido fórmico y 15 partes de un vehículo a base de productos
obtenidos por reacción de óxido de etileno con diclorofenoles,
y se introduce en un baño de tintura a 60° junto con 100 par-
tes de un género de poliéster modificado por grupos ácidos. El
15 material puede tratarse previamente, si se desea, durante 10 a
15 minutos a 60° en un baño que consta de 8.000 partes de agua
y de 2 partes de ácido acético glacial. Se calienta el baño a
98° - 100° por espacio de 30 minutos, se lo mantiene a ebulli-
ción durante 1 hora, luego se recoge el género y se lo aclara.
Se obtiene una tintura uniforme en matiz amarillo con buenas
propiedades de solidez al mojado.
- b) Se diluye la solución madre con 3.000 partes de agua des-
mineralizada, se añaden sucesivamente 18 partes de sulfato de
sodio calcinado, 6 partes de sulfato de amonio y 6 partes de
20 ácido fórmico, y se introduce en un baño de tintura a 60° jun-
to con 100 partes de un género de poliéster modificado por
grupos ácidos. El baño en bombo de tintura cerrado se calienta
a 110° por espacio de 45 minutos y se lo mantiene a este tempe-
25 ratura durante 1 hora con movimiento, luego se enfría a 60°
durante 25 minutos, después de lo cual se recoge el género te-
ñido y se lo aclara. Se obtiene una tintura uniforme en matiz
amarillo con buenas propiedades de solidez al mojado.
- c) El procedimiento es el mismo que el del apartado b), sólo
que se calienta el bombo de tintura cerrado a 120° durante 1 hora.

30 EJEMPLO DE APLICACION C

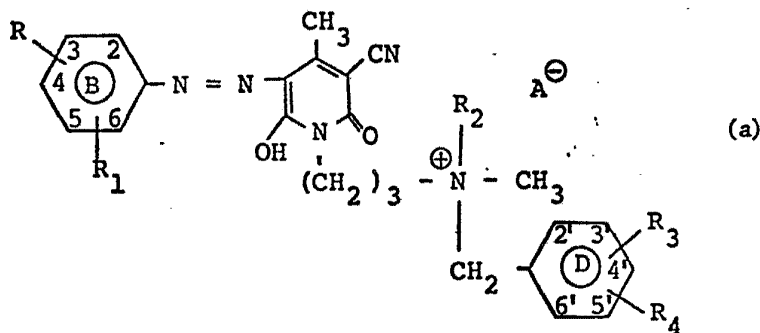
En un molino de bolas se mezclan durante 48 horas

20 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 con 80 partes de dextrina. 1 parte de la preparación así obtenida se empasta con 1 parte de ácido acético al 40%, la pasta se recubre con 200 partes de agua desmineralizada y luego se hierve durante corto tiempo.
 5 Se añade esta solución al baño tintóreo que se prepara del modo siguiente.

Se diluye la solución con 7000 partes de agua desmineralizada, luego se añaden sucesivamente 21 partes de sulfato de sodio calcinado, 14 partes de sulfato de amonio, 14 partes de ácido fórmico y 15 partes de un vehículo a base de productos obtenidos por reacción de óxido de etileno con diclorofenoles, y se tampona el baño a pH 6 con una solución tampón ácida; se introduce el baño de tintura en el bombo de tintura, a 25°, con 100 partes de un género de poliamida modificada por grupos ácidos (relación de baño 1:80).
 10 Se calienta el baño a 98° por espacio de 45 minutos, se lo mantiene a ebullición durante una hora, luego se recoge el género y se lo aclara, primero con agua corriente a 70°-80° y luego con agua fría. El género puede secarse con centrifugación y luego plancharse.

Se obtiene una tintura en matiz amarillo con buenas propiedades de solidez.
 20

En la Tabla siguiente se indica la estructura de otros colorantes que pueden obtenerse mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Dichos colorantes corresponden a la fórmula



en la que los símbolos R, R₁, R₂, R₃ y R₄ tienen las definiciones indicadas en las columnas.

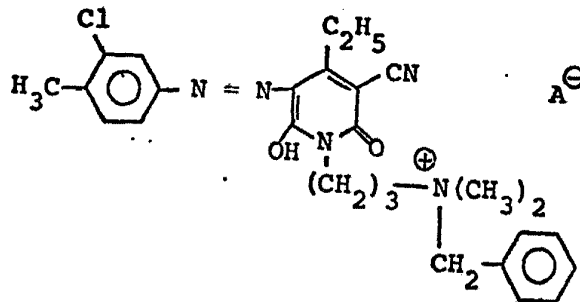
Los números dados en la definición de R, R₁, R₂ y R₄ significan la posición de los radicales en el anillo B o en el anillo D. El anión A[⊖] puede ser cualquiera de los aniones listados en esta Memoria.

T A B L A

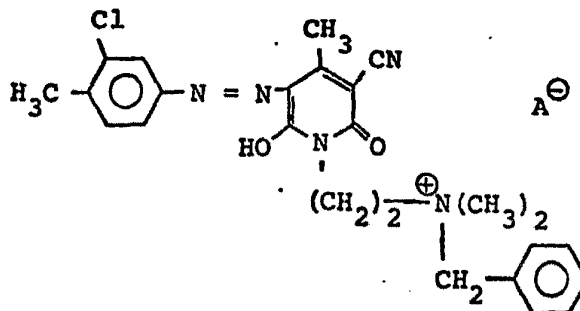
| Ej. No. | R | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|---------|------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------|----------------|
| 2 | 2-Cl | 6-CH ₃ | CH ₃ | H | H |
| 3 | 3-Cl | 2-CH ₃ | do. | H | H |
| 4 | 4-Cl | do. | do. | H | H |
| 5 | 5-Cl | do. | do. | H | H |
| 6 | 2-Br | 4-CH ₃ | do. | H | H |
| 7 | 4-Br | 3-CH ₃ | do. | H | H |
| 8 | 3-Cl | 4-C ₂ H ₅ | do. | H | H |
| 9 | do. | 4-C ₃ H ₇ | do. | H | H |
| 10 | do. | 4-CH ₃ | C ₂ H ₅ | H | H |
| 11 | do. | do. | C ₃ H ₇ | H | H |
| 12 | do. | do. | CH ₃ | 2'-CH ₃ | H |
| 13 | do. | do. | do. | 3'-CH ₃ | H |
| 14 | do. | do. | do. | 4'-CH ₃ | H |
| 15 | do. | do. | do. | 2'-Cl | H |
| 16 | do. | do. | do. | 3'-Cl | H |
| 17 | do. | do. | do. | 4'-Cl | H |
| 18 | do. | do. | do. | 2'-Cl | 4'-Cl |

Trabajando según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se obtienen asimismo los compuestos de los Ejemplos 19 y 20.

EJEMPLO 19



EJEMPLO 20



5 Los colorantes de los Ejemplos 2 a 20 tiñen poliacrilonitrilo en matices amarillos.

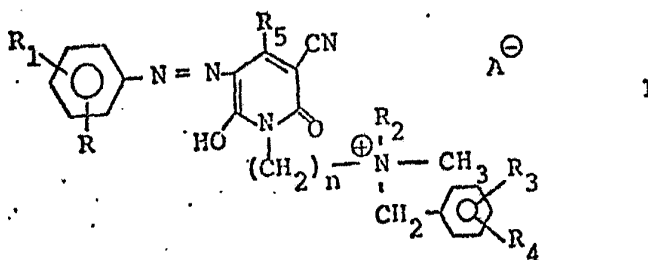
En resumen la patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

1

REIVINDICACIONES

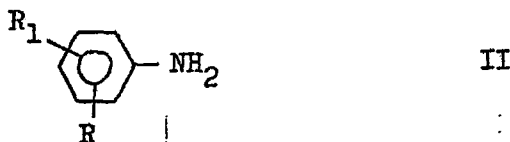
1.- Un procedimiento para la producción de compuestos azoicos catiónicos de fórmula:

5

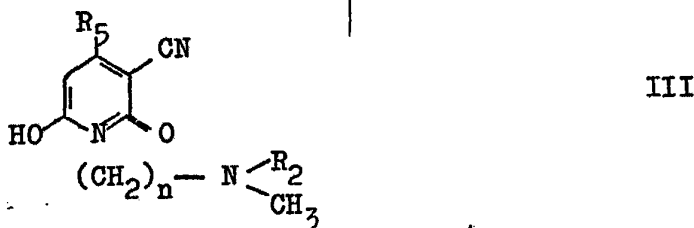


10 en la que R significa un átomo de cloro o de bromo,
 R₁ significa un grupo alquilo C₁-C₄ de cadena rec_u
 ta o ramificada, sin sustituir,
 R₂ significa -CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇ o n-C₄H₉,
 R₃ y R₄ significan, independientemente la una de
 15 la otra, un átomo de hidrógeno, de cloro o de
 bromo o un grupo metilo,
 R₅ significa un grupo metilo o etilo,
 n significa 2 ó 3, y
 A significa un anión,
 20 cuyo procedimiento comprende someter a reacción de copula-
 ción el producto de diazotación de una amina de fórmula:

25

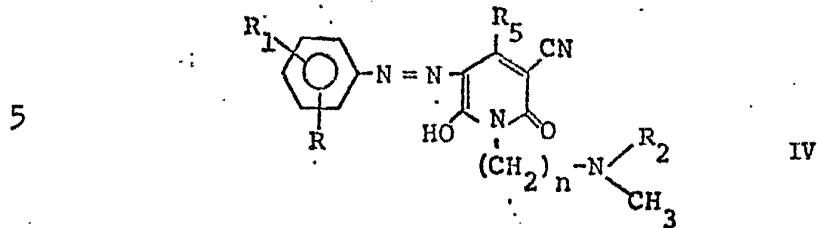


con un componente de copulación de fórmula III,

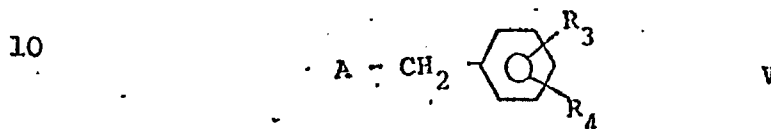


30

1 seguido por reacción de cuaternización del producto obtenido de fórmula (IV):



con un compuesto de fórmula (V):



en la que A significa un radical capaz de producir un ion A ;

15 2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AZOICOS CATIONICOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

20

Madrid, 21 Septiembre 1977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



25