



ESPAÑA

COLOMBIA

ES

11

21

22

NUMERO	464207
FECHA DE PRESENTACION	16-11-77

A1

Case "F. 2340"

PATENTE DE INVENCION

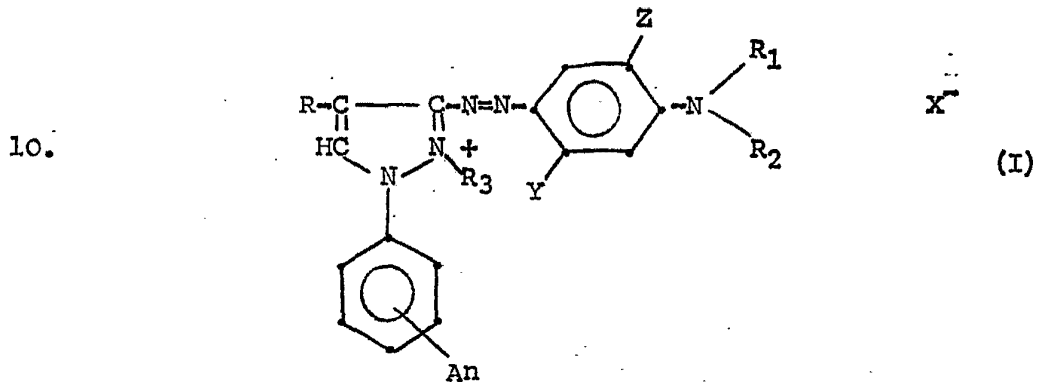
30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
29422 A/76	17 Noviembre 1976	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B/D06P	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES MONOAZO CATIONICOS Y ACUOSOLUBLES"		
71 SOLICITANTE (S)		
MONTEDISON S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
MILAN (Italia)		
72 INVENTOR (ES)		
Ruggero Battisti Nicola Mazzaferro Giovanni Bausani		
73 TITULAR (ES)		
MONTEDISON S.p.A.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

20 JUN. 1978

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a una nueva clase de colorantes catiónicos monoazo acuosolubles, exentos de grupos de ácido sulfónico o carboxílico, derivados de 1-fenil-3-amino-pirazoles.

5. Estos colorantes corresponden a la fórmula general (I):



15.

en donde

R = H, CH₃;

R₁ = un alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aciloxialquilo, cianoalquilo, que tienen en el agregado hasta 7 átomos de carbono;

20.

R₂ = un alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aciloxialquilo, cianoalquilo, que tienen en el agregado hasta 7 átomos de carbono, un aralquilo;

R₃ = CH₃, C₂H₅;

25.

Y = H, un alquilo con 4 átomos de carbono a lo sumo, un halógeno, un grupo acilamínico;

Z = H, un alcoxilo con 4 átomos de carbono a lo sumo;

A = H, un halógeno, alquilo, alcoxilo con 4 átomos de carbono a lo sumo, CF₃;

n = 1, 2;

X = un anión monovalente.

5. El presente invento se refiere además a la preparación de los colorantes de la fórmula (I) y al empleo de éstos.

10. Los colorantes objeto de este invento son particularmente apropiados para la tinción y estampación de fibras de poliéster o poliamídicas modificadas con grupos ácidos, pero principalmente de fibras a base de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo.

15. En efecto, estos colorantes, cuando se aplican de conformidad con los métodos de tinción usuales, proporcionan sobre estos materiales tinciones puras y brillantes que exhiben excelentes características de estabilidad, en particular frente a la luz.

20. En la medida que conoce la peticionaria, los colorantes derivados de 3-amino-pirazol de la fórmula (I), que son el objeto de este invento, no se han descrito hasta el presente.

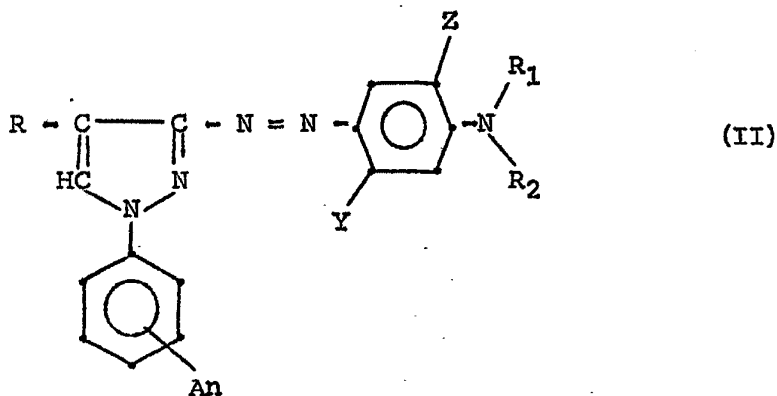
El arte anterior, aunque no se refiere de forma directa, describe genéricamente colorantes derivados de pirazoles.

25. Así pues, constituye un objeto del presente invento el proporcionar una nueva clase de colorantes de pirazol de la fórmula (I) que tiene una aplicación útil en el campo de la tinción y estampación de fibras de poliéster y de poliamida modificadas con grupos ácidos

y en particular de fibras acrílicas.

Otro objeto consiste en proporcionar el procedimiento de preparación correspondiente.

5. Estos y todavía otros objetos, que los expertos en el arte desprenderán con mayor claridad a partir de la descripción que sigue, se obtienen mediante los compuestos que tienen la fórmula (I) y mediante su procedimiento de preparación, que consiste en la alquilación del compuesto intermediario que tiene
10. la fórmula (II) siguiente:



en donde

20. R, R₁, R₂, Y, Z A y n tienen el significado antes indicado,

siguiendo técnicas sustancialmente convencionales.

El intermediario de la fórmula (II) es también de por sí nuevo y a éste debe extenderse el alcance del
25. presente invento.

Los colorantes de la fórmula (I) se preparan, por consiguiente, según métodos sustancialmente convencionales, tratando el intermediario de la fórmula general (II) con un agente alquilante, en un disolvente

apropiado.

Los compuestos que tienen la estructura comprendida en la fórmula de dicho intermediario (II) poseen también por sí mismos características tintóreas.

5. En calidad de agentes alquilantes son útiles los haluros de alquilo, arisulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, en particular los de metilo y etilo.

10. Como disolvente orgánico inerte para la alquilación han demostrado ser apropiados los hidrocarburos aromáticos, opcionalmente halogenados, (tal como tolueno, xilenos, clorobenceno, o-diclorobenceno), dimetilformamida, tetracloruro de carbono, etc. En calidad de disolvente es posible utilizar aún dicho agente alquilante en
15. exceso.

La alquilación se lleva a cabo, por lo general, a una temperatura comprendida entre 80 y alrededor de 140°C opcionalmente bajo presión, consistentemente, sin embargo, con la estabilidad del colorante cuaternario obtenido.

20. El curso de la alquilación está seguido generalmente de cromatografía de capa delgada.

El colorante catiónico se separa, generalmente, mediante simple filtración de la masa de alquilación final en donde está contenido como un precipitado
25. insoluble o poco soluble. La separación puede efectuarse también, según los casos, mediante eliminación del disolvente a presión reducida o mediante destilación en corriente de vapor. Se trata de técnicas conocidas. Los colorantes pueden purificarse mediante lavado simple

con disolventes o mediante disolución en agua, bajo separación de las impurezas insolubles mediante filtración.

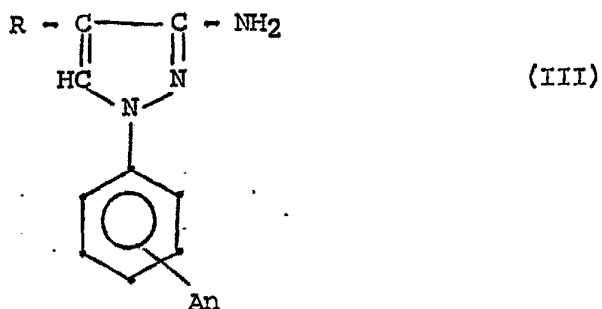
5. Los colorantes pueden hacerse precipitar de sus soluciones acuosas antes citadas mediante adición de sales apropiadas, por ejemplo cloruro sódico y cloruro de zinc en forma de cloruros o clorozincatos, siguiendo técnicas convencionales.

10. El anión X no afecta al color y puede variarse, por ejemplo, para mejorar la solubilidad del colorante.

15. Estos aniones son, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, anión de fosfato, anión de sulfato, anión de alquil-fosfato, anión de aril-sulfonato o un anión complejo como el anión de triclorozincato.

20. El intermediario de la fórmula (II) puede prepararse, a su vez, según métodos sustancialmente convencionales, mediante diazoación de 1-fenil-3-amino-pirazol de la fórmula (III):

20.

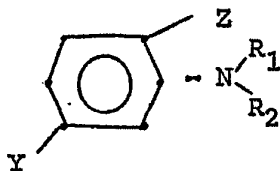


25.

y acoplamiento sucesivo en un medio ácido con una ani-

lina substituída de la fórmula (IV):

5.



(IV)

10.

en donde

R, R₁, R₂, Y, Z, A y n tienen el significado antes indicado.

15.

Los 1-fenil-3-amino-pirazoles (III) son productos conocidos y pueden prepararse, a su vez, siguiendo métodos convencionales: por ejemplo, cuando R = H y A = H, mediante condensación de fenil-hidracina con acrilonitrilo para obtener 1-fenil-3-amino-2-pirazolina y deshidrogenación sucesiva de ésta para obtener 1-fenil-3-amino-pirazol.

20.

Entre los compuestos de la fórmula (III), por ejemplo 1-(m-clorofenil)-3-amino-pirazol, entre las anilinas de la fórmula (IV) por ejemplo N-metil-N-bencil-anilina, N,N-dietyl-anilina.

25.

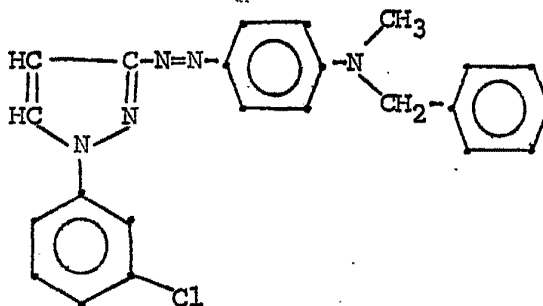
Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor la preparación y aplicación del presente invento y deben considerarse como meramente indicativos.

EJEMPLO 1.

Se disolvieron 3,87 g (0,02 moles) de 1-(m-clorofenil)-3-amino-pirazol en 100 cc de H₂O conteniendo

- 47 g de HCl 22° Bé y se diazoaron a una temperatura comprendida entre 0° y 5°C con una solución de 1,5 g de NaNO₂ en 5 cc de H₂O. Al término de la diazoación se eliminó el nitrito en exceso por medio de ácido sulfámico. Se instiló la solución de compuesto diazo resultante en una solución, enfriada a 5-10°C, constituida por 3,94 g (0,02 moles) de N-metil-N-bencil-anilina, 200 cc de H₂O y 12 g de HCl a 22° Bé. Una vez completada la adición diazo, se adicionó gradualmente acetato sódico para llevar al pH a alrededor de 5. Se filtró, se lavó con agua y se secó, obteniéndose de este modo 7,75 g del intermediario de la fórmula (II), en donde
- R = Y = Z = H, R₁ = CH₃, R₂ = CH₂-C₆H₅, A = Cl, n = 1;

15.



20.

en forma de un polvo amarillo con un punto de fusión de 134-135°C, y el análisis centesimal siguiente:

valores calculados para C₂₃H₂₀ClN₅ : C = 68,74%, H = 4,98%,
N = 17,43%

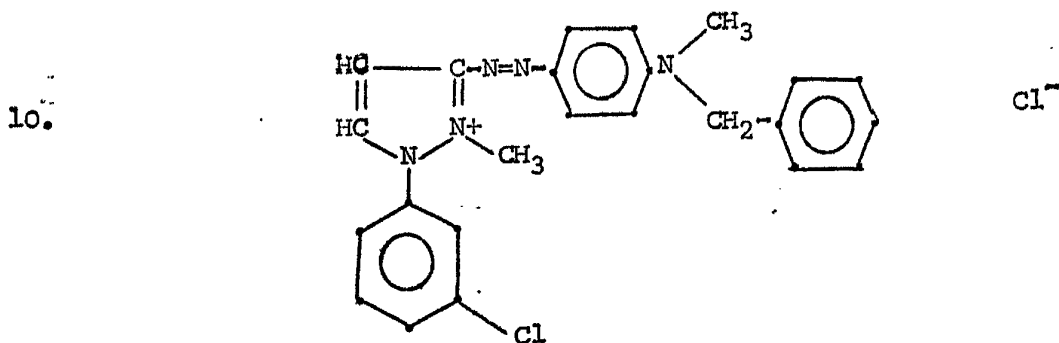
25.

Valores hallados : C = 68,26%, H = 4,97%,
N = 17,22%

Para la conversión a producto alquilado (cuaternizado), se calientan durante 2 horas a 100°C 7,75 g de dicho intermediario en 55 cc de clorobenceno

con 14 g de dimetilsulfato, hasta la desaparición del colorante dispersado.

5. Se separó el clorobenceno bajo vacío y se diluyó el residuo con agua y se filtró. De la solución se precipitó el colorante mediante la adición de NaCl y ZnCl₂, se filtró y se secó, obteniéndose así 7,2 g de un colorante catiónico de la fórmula:



15. en forma de un polvo rojo-violeta.

EJEMPLO 2 (ejemplo aplicativo)

20. Se mezcló 1 g del colorante preparado según el ejemplo 1 con 2 g de ácido acético al 50% y se disolvió en agua caliente hasta un volumen total de 5 litros. Se

25. adicionó 1 g de acetato sódico cristalizado al baño de tinción, en donde se introdujeron a 60°C 100 g de un hilo de poliacrilonitrilo previamente lavado; la temperatura del baño se llevó muy gradualmente hasta 100°C, y se efectuó la tinción durante 1 hora bajo ebullición. Después de enfriamiento gradual a 60°C, se lavó con agua, se enjabonó a 70°C, durante 10 minutos, con una solución de un detergente no iónico al 0,1%, se enjuagó con agua y se secó. La tinción así obtenida resultó uniforme y exhibió un tono rojo brillante puro con excelente estabilidad a la luz solar, sublimación, disolventes y trata-

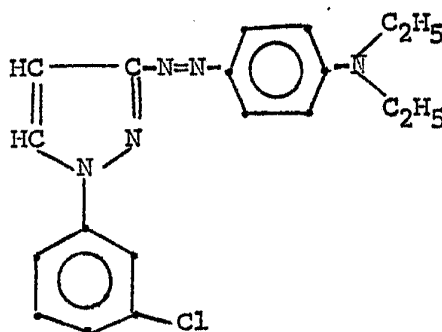
mientos en húmedo.

EJEMPLO 3.

5. Siguiendo las modalidades descritas en el ejemplo 1, se diazoaron 3,87 g. (0,02 moles) de 1-(m-clorofenil)-3-amino-pirazol y se copularon con 2,98 g (0,02 moles) de N,N-diétilanilina.

De este modo se obtuvieron 7 g del intermediario de la fórmula (II), en donde $R = Y = Z = H$, $R_1 = R_2 = C_2H_5$, $A = Cl$, $n = 1$:

10.



15.

en forma de un polvo amarillo con un punto de fusión de 138-139°C y el análisis centesimal siguiente:

valores calculados para $C_{19}H_{20}ClN_5$: C = 64,50%

H = 5,66%

N = 19,80%

20.

Valores hallados

: C = 64,75%

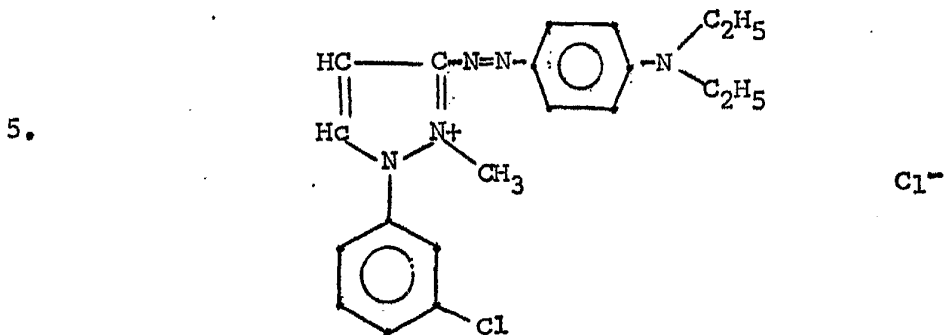
H = 5,86%

N = 19,89%.

25.

Para la conversión al producto alquilado se calentaron 7 g de dicho intermediario durante 4 horas a 100°C con 18 g de sulfato de dimetilo, hasta la desaparición del colorante dispersado. Se virtió la masa reaccional en 500 cc de H_2O , filtrándose a continuación.

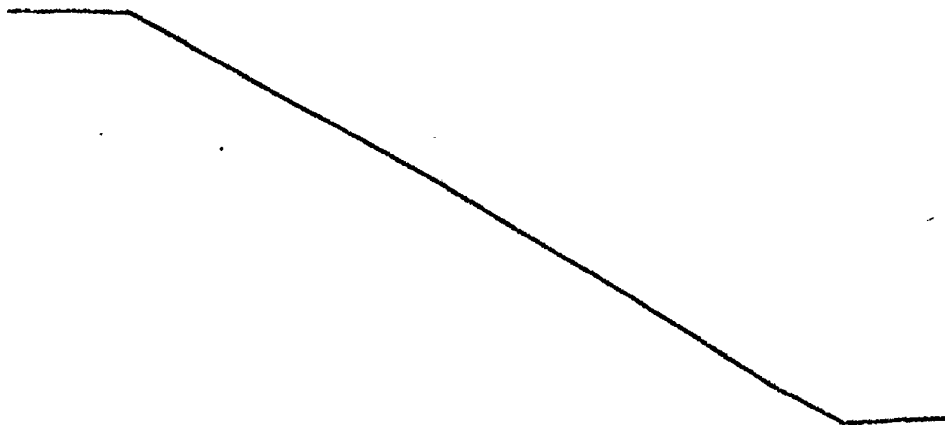
El colorante se precipitó de la solución mediante la adición de NaCl y ZnCl₂ y, después de filtración y secado, se obtuvieron 7,5 g de un colorante catiónico que tiene la fórmula:

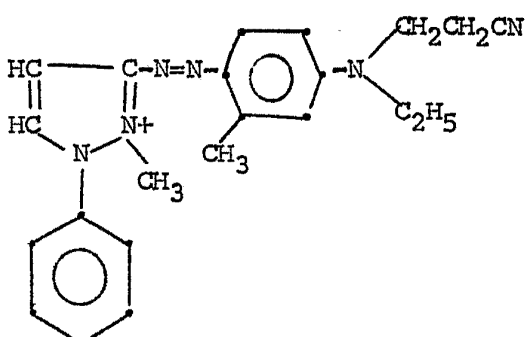
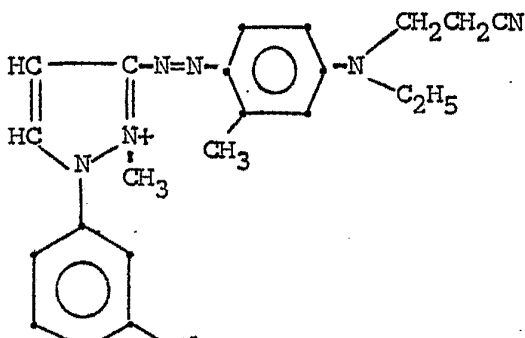
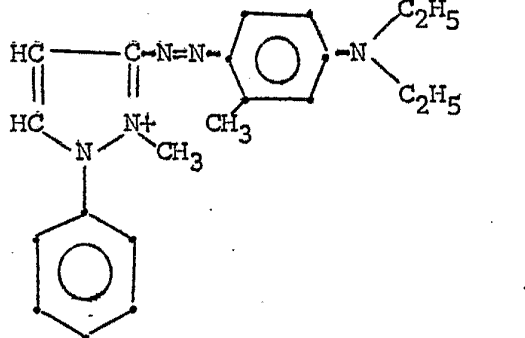


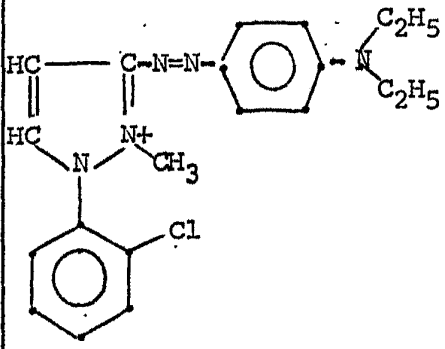
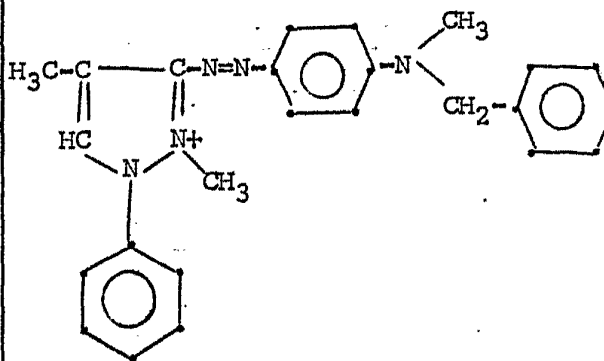
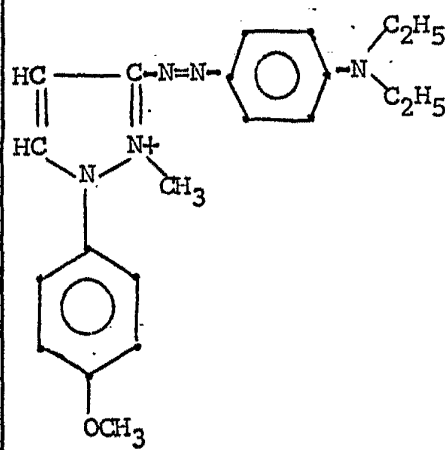
10. en forma de un polvo rojo-violeta.

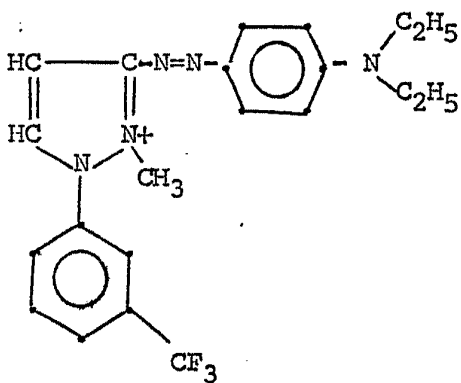
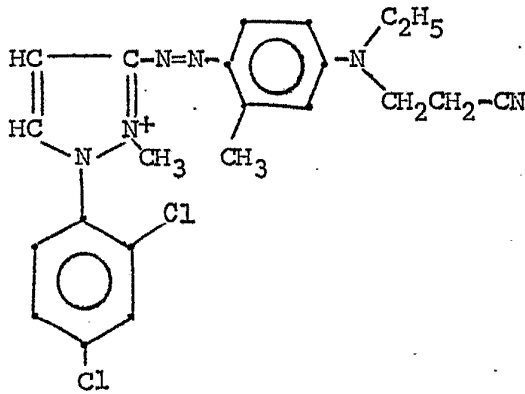
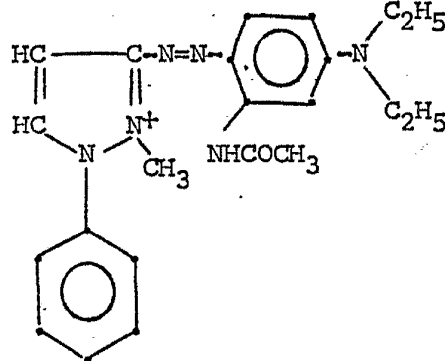
El colorante, aplicado a un hilo de poliacrilonitrilo, según las modalidades del ejemplo 2, produjo un tono rojo azulado brillante y uniforme, que exhibió excelente estabilidad a la luz solar, sublimación, disolventes y tratamientos en húmedo.

15. Operando según los ejemplos expuestos anteriormente se prepararon colorantes y se obtuvieron tinciones que exhibieron las características que se indican en la tabla siguiente.



Ej.	Colorante	Tono sobre acrilonitrilo
4 5.	 <p>Chemical structure of dye 4: A quinazolinone ring system with a methyl group on the nitrogen, a phenyl ring at the 4-position, and a 4-methyl-2-(diethylamino)phenyl group at the 2-position.</p>	rojo
10. 5	 <p>Chemical structure of dye 5: A quinazolinone ring system with a methyl group on the nitrogen, a 3-chlorophenyl ring at the 4-position, and a 4-methyl-2-(diethylamino)phenyl group at the 2-position.</p>	rojo
15. 20. 25. 6	 <p>Chemical structure of dye 6: A quinazolinone ring system with a methyl group on the nitrogen, a 4-chlorophenyl ring at the 4-position, and a 2-(diethylamino)phenyl group at the 2-position.</p>	rojo

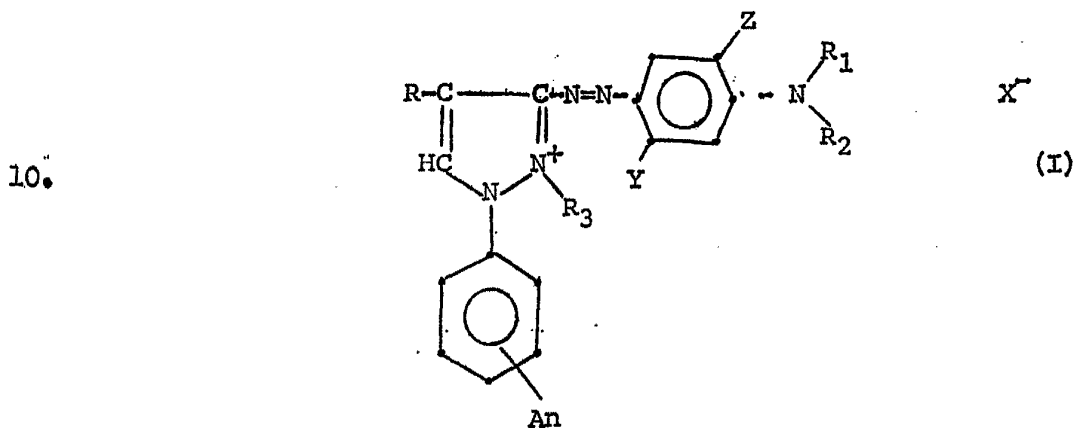
Ej.	Colorante	Tono sobre acrilonitrilo
5	<p>7</p>  <p>Chemical structure of dye 7: A quinonoid ring system with a methyl group on the nitrogen atom, connected to a benzene ring with a chlorine atom at the 3-position. The quinonoid ring is linked via an azo group (-N=N-) to a benzene ring with a diethylamino group (-N(C₂H₅)₂) at the 4-position.</p>	rojo
10.	<p>8</p>  <p>Chemical structure of dye 8: A quinonoid ring system with a methyl group on the nitrogen atom, connected to a benzene ring. The quinonoid ring is linked via an azo group (-N=N-) to a benzene ring with a methyl group and a benzyl group (-CH₂-C₆H₅) on the nitrogen atom.</p>	rojo
15.		
20.	<p>9</p>  <p>Chemical structure of dye 9: A quinonoid ring system with a methyl group on the nitrogen atom, connected to a benzene ring with a methoxy group (-OCH₃) at the 4-position. The quinonoid ring is linked via an azo group (-N=N-) to a benzene ring with a diethylamino group (-N(C₂H₅)₂) at the 4-position.</p>	rojo
25.		

Ej.	Colorante	Tono sobre acrilonitrilo
5. 10.	<p>10</p>  <p>Chemical structure of dye 10: A quinonoid ring system with a methyl group on the nitrogen, a 3-(trifluoromethyl)phenyl group, and a 4-(diethylamino)phenyl group.</p>	rojo
15.	<p>11</p>  <p>Chemical structure of dye 11: A quinonoid ring system with a methyl group on the nitrogen, a 2,4-dichlorophenyl group, and a 4-(diethylamino)phenyl group with a 2-cyanoethyl substituent.</p>	rojo
20. 25.	<p>12</p>  <p>Chemical structure of dye 12: A quinonoid ring system with a methyl group on the nitrogen, a phenyl group, and a 4-(diethylamino)phenyl group with an acetamido substituent.</p>	naranja

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes monoazo catiónicos y acuosolubles, exentos de grupos de ácido sulfónico o carboxílico, que tienen la fórmula general (I):



en donde

15. R = H, CH₃;
- R₁ = un alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aciloxi-
alquilo, cianoalquilo, que tienen en el agregado
7 átomos de carbono a lo sumo;
- R₂ = un alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, aciloxi-
alquilo, cianoalquilo, que tienen en el agregado
7 átomos de carbono a lo sumo, un aralquilo;
20. R₃ = CH₃, C₂H₅;
- Y = H, un alquilo con 4 átomos de carbono a lo sumo,
un halógeno, un grupo acilamínico;

Z = H, un alcoxilo con 4 átomos de carbono a lo sumo;

A = H, un halógeno, un alquilo, un alcoxilo con 4 átomos de carbono a lo sumo, CF_3 ;

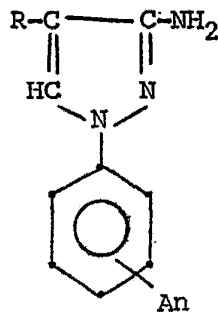
n = 1, 2;

X = un anión monovalente,

5.

aptos para la tinción y estampación de fibras de poliéster y poliamida modificadas con grupos ácidos y, de preferencia, a base de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo, caracterizado porque en una primera fase del proceso se somete a diazoación 1-fenil-3-amino-pirazol de la fórmula (III)

10.

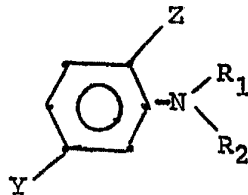


(III)

15.

y el derivado diazo así obtenido, se copula a continuación, en medio ácido, con una anilina de la fórmula (IV)

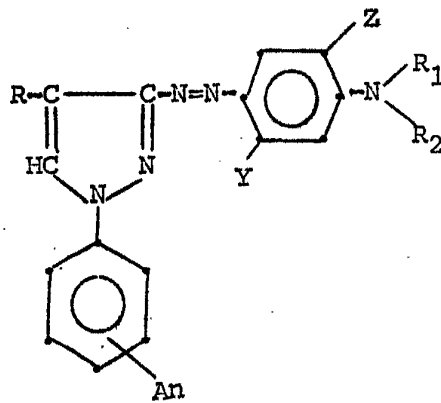
20.



(IV)

25.

para formar el compuesto intermediario de la fórmula (II)



5.

10.

en cuyas fórmulas (III), (IV) y (II),

R, R₁, R₂, Y, Z; A y n tienen el significado antes
indicado,

15.

y, en una segunda fase del proceso, se somete a una reac-
ción de alquilación el intermediario de fórmula (II) citado,
de donde resulta el colorante de fórmula general (I) pre-
visto.

20.

2. Procedimiento para la preparación de colo-
rantes monoazo catiónicos y acuosolubles.
Según se describe y reivindica en la presente me-
moria descriptiva que consta de 17 hojas, foliadas y es-
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 Noviembre 1977

JAIME ISERN
p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO

mr