

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(CAS E.2517)  
**PATENTE DE INVENCION**

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

**5 MAR. 1979**

475254

10	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21			
		22	475254		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	29890 A/77		22 Noviembre 1977		Italia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09B		

64	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES MONOAZO AMARILLOS INSOLUBLES EN AGUA"	

71	SOLICITANTE (ES)
AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI ACNA S.p.A.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
MILAN (Italia) 1/2 Largo Guido Donegini	

72	INVENTOR (ES)
Gioacchino BOFFA, Flavio VILLANI y Romano GIANOLA.	

73	TITULAR (ES)
AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI ACNA S.p.A.	

74	REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.	

**POOR  
QUALITY**

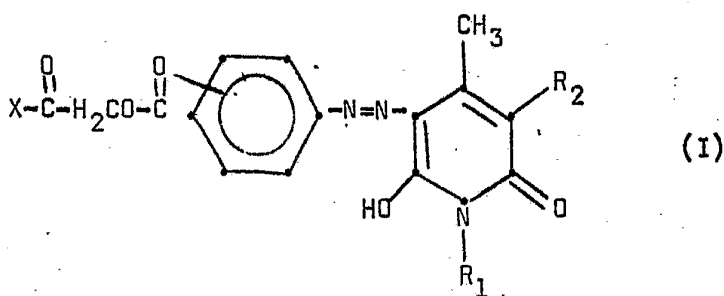
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a una nueva clase de colorantes monoazo acuoinsolubles derivados de 6-hidroxixi-2-piridonas, al procedimiento de su preparación y a su aplicación en la tinción de fibras sintéticas.

5.

Más particularmente el presente invento se refiere a colorantes monoazo incluidos en la fórmula general

10.



en donde:

15.

X es  $OR_3$  o  $NHR_3$ ,  $NR_3R_4$  (formando  $R_3$ ,  $R_4$ , opcionalmente un anillo con 5 a 6 átomos de carbono),  $NHR_5$ ;

$R_1$  es H, un alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, o  $(CH_2)_2OH$ ,  $(CH_2)_3OR_3$ ;

$R_2 = CN$ ,  $COOR_3$ ,  $CONHR_3$ ,  $CONR_3R_4$  (formando  $R_3$ ,  $R_4$ , opcionalmente, con N un anillo con 5 a 6 átomos de carbono);

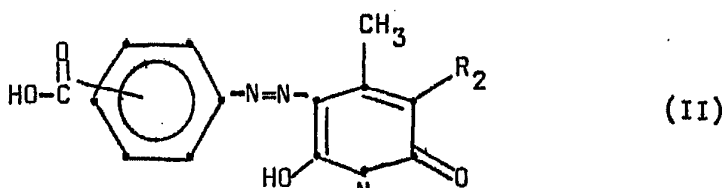
20.

$R_3$ ,  $R_4 =$  alquilos con 1 a 5 átomos de carbono;

$R_5$  es un cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono.

Estos colorantes se preparan, tal como se ha descrito anteriormente, haciendo reaccionar un intermedio (II) con un derivado de halógeno (III):

25.



Una reacción de esta índole ha resultado inesperada debido a que, usualmente, en las reacciones nucleófilas un OH del tipo fenólico es más reactivo que un grupo COOH [véase J.O. Edwards Journal of Amer. Chem. Society, 76, 1540 (1954)].

10. De conformidad con este invento los intermediarios (II) y (III) se hacen reaccionar en presencia de un aceptor de acidez (por ejemplo  $\text{K}_2\text{CO}_3$  o  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) en un disolvente prótico o aprótico (por ejemplo agua, alcohol terciario, DMF, N-metil-pirrolidona, N-N-dietilanilina, nitrobenzono, sulfolano), o mezclas de estos disolventes, a temperaturas que oscilan entre la temperatura del ambiente y la temperatura de ebullición del disolvente, dependiendo de la movilidad del átomo de halógeno de (III), opcionalmente también bajo presión, en presencia de un yoduro alcalino o de un yoduro alcalino junto con una base o una sal amónica cuaternaria (por ejemplo hidróxido de benciltrimetilamonio, yoduro de tetrabutilamonio).

15. El aceptor de acidez puede omitirse en el caso de que se utilice una sal alcalina de (II).

20. Los productos (III) que pueden utilizarse para este invento son, por ejemplo, los siguientes:

- cloroacetato de metilo  $\text{ClCH}_2\text{COOCH}_3$

- bromoacetato de etilo  $\text{Br CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
- cloroacetato de butilo  $\text{ClCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
- cloroacetato de neopentilo  $\text{ClCH}_2\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- dietilamida de ácido cloroacético  $\text{ClCH}_2\text{CON}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- 5. - ciclohexilamida de ácido cloroacético  $\text{ClCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$
- piperidinoamida de ácido cloroacético  $\text{ClCH}_2\text{CONC}_5\text{H}_{10}$

La concentración preferida de (II) en el medio reaccional puede variar entre 15 y 70%. El colorante (I) se aísla, al término de la reacción, mediante filtración llevada a cabo en agua, mediante dilución con agua cuando el disolvente es miscible en agua, o mediante destilación en una corriente de vapor, después de neutralización de la alcalinidad, de ser necesario (por ejemplo con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), cuando el disolvente es insoluble en agua. Por último se filtra y lava el colorante.

Por lo general los colorantes (I) poseen un elevado grado de pureza, por lo que no requieren ninguna purificación.

De ser necesario los colorantes pueden purificarse del intermediario sin reaccionar (II) mediante cristalización en disolventes apropiados (por ejemplo DMF), o mediante tratamiento con álcali débil.

Los intermediarios (II) se preparan siguiendo técnicas convencionales mediante diazo-copulación entre ácidos aminobenzoicos y 6-hidroxi-4-metil-2-piridonas substituidas en posición 3 y en el nitrógeno por grupos  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_1$  respectivamente, indicados anteriormente.

Las bases diazoables utilizadas para la preparación de (II) son:

- ácido antranílico
- ácido m-aminobenzoico
- ácido p-aminobenzoico.

5. Los compuestos de copulación utilizados para obtener (II) se preparan mediante condensaciones bien conocidas, por ejemplo entre  $H_3CCOCH_2COO$ -alquilo, compuestos  $R_1NH_2$  y compuestos  $R_2CH_2COO$ -alquilo (véase, para  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = CN$  Guareschi, Zentralblatt 1907 I 875), o entre compuestos  $H_3CCOCH_2COO$ -alquilo y compuestos  $R_2CH_2CONH-R_1$ ).

10. A continuación se exponen, a título de ejemplo, algunas de las 6-hidroxi-4-metil-2-piridonas útiles para este invento:

- 3-ciano
- 1-metil-3-ciano
- 15. - 1-etil-3-ciano
- 1-butil-3-ciano
- 1-(beta-hidroxi-etil)-3-ciano
- 1-(gamma-metoxipropil)-3-ciano
- 1-etil-3-carboetoxi
- 20. - 1-etil-3-(N,N-dietilcarbamoilo)
- 1-metil-3-(piperidinilcarbamoilo).

Los colorantes que constituyen el objeto del presente invento son particularmente apropiados para teñir y estampar fibras sintéticas, especialmente fibras de poliéster.

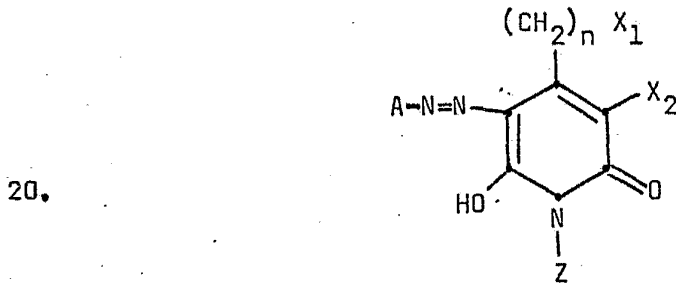
25.


Cuando se aplican según los métodos usuales de tinción (por ejemplo en un baño acuoso bajo presión a 130°C) y métodos de estampación (por ejemplo el método Thermosol conocido), estos colorantes proporcionan sobre

estos materiales tinciones y estampaciones que exhiben tonos de color amarillo verdusco intenso y brillante con excelentes características de solidez, particularmente a la luz y sublimación.

5. Además estos colorantes son muy apropiados para obtener efectos de corrosión, blancos o coloreados, mediante el método de "reserva alcalina" (tratamiento del tejido fulardeado con pastas alcalinas a base de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{NaHCO}_3$ , opcionalmente adicionadas con colorantes resistentes a los álcalis, aptas para realizar determinados diseño, y vaporización).
- 10.

15. Los efectos de corrosión resultan superiores a los obtenibles con medio de colorantes dispersos, ya conocidos y seleccionados para esta aplicación; preparados a partir de 6-Hidroxi-2-piridinas, por ejemplo las descritas en la patente italiana 866.876 que tienen la fórmula:



en donde A puede ser (alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-OOC-}$  ).

25. Asimismo la estabilidad a la sublimación resulta igualmente superior.

Para las aplicaciones anteriormente citadas los colorantes, ya sea en estado seco o en forma de pastas, se molturan en presencia de agentes dispersantes apropiados tal como, por ejemplo, lignin-sulfonato sódico, hasta tama-

ños de partícula de 0,5 - 1 micra y se aplican a las fibras según las técnicas antes citadas, por ejemplo en un baño acuoso mediante agotamiento, o mediante fulardeo, eventual estampado de la reserva, vaporización.

5. Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor el presente invento.

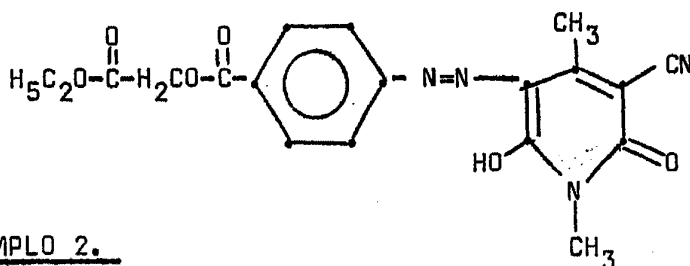
En los ejemplos las partes se expresan como partes en peso, a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1.

10. Se calentó a 70°C una mezcla constituida por 11 partes del intermediario II (p-COOH; R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>=CN), 5 partes de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidro, 0,6 partes de KI y 30 partes por volumen de dimetilformamida. A esta temperatura se adicionaron 4,5 partes de cloroacetato de etilo.

15. Después de calentamiento a 90°C durante 1 hora se dejó enfriar hasta la temperatura del ambiente, luego se vertió en agua acidulada a la temperatura del ambiente, se agitó, se filtró y se lavó. Después de secado se obtuvieron 13 partes del colorante de la fórmula:

20.



EJEMPLO 2.

25.

Se calentó durante 3 horas bajo agitación a 120-160°C una mezcla constituida por 18,7 partes del intermediario II (p-COOH; R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>=CN), 10 partes de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidro, 1,3 partes de KI, 2 partes en volumen de una solución al 40 % de Triton B (hidróxido de benciltrimetil-am-

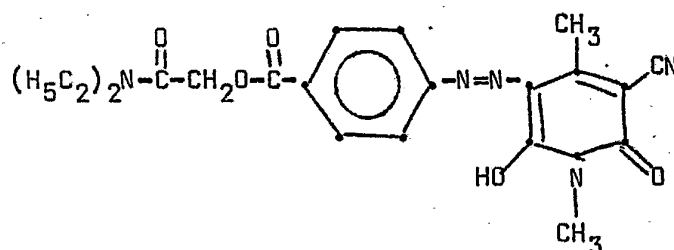
5. nio) en metanol, 14,4 partes en volumen de cloroacetato de etilo y 100 partes en volumen de nitrobenzeno.

Después de neutralización con  $H_3PO_4$  y destilación del disolvente en corriente de vapor se obtuvieron con buenos rendimientos el colorante del ejemplo 1.

EJEMPLO 3

10. Se calentó 1 hora a  $90^\circ C$ , bajo agitación una mezcla constituida por 9,4 partes del intermediario II ( $p-COOH$ ;  $R_1=CH_3$ ;  $R_2=CN$ ), 5 partes de  $K_2CO_3$  anhidro, 0,65 partes de KI, 20 partes en volumen de DMF y 5,5 partes de N,N-dietilcloroacetamida. Se virtió la masa en agua acidulada, se filtró y se lavó el sólido. Se obtuvo, con buen rendimiento, un colorante de la fórmula:

15.



20.

EJEMPLO 4.

25. Se adicionó, bajo agitación y a  $90^\circ C$ , 5,4 partes en volumen de cloroacetato de etilo a una mezcla constituida por 15 partes de sal sódica de (II) ( $p-COOH$ ,  $R_1=CH_3$ ,  $R_2=CN$ ), 0,3 partes de  $K_2CO_3$  anhidro, 0,9 partes de KI, 1,8 partes de yoduro de tetrabutil-amonio y 50 partes en volumen de nitrobenzeno. Luego se llevó la temperatura a  $130^\circ C$ . Después de 1 hora a esta temperatura la masa reaccional bruta reekó, con el análisis cromatográfico, la transformación al colorante del ejemplo 1.

EJEMPLO 5.

Se adicionó bajo agitación, a 70°C 7 partes en volumen de cloroacetato de etilo a una mezcla constituida por 9,3 partes de sal sódica de (II) (p-COOH),  
5.  $R_1=CH_3$ ,  $R_2=CN$ ), 4,2 partes de  $K_2CO_3$ , 0,7 partes de KI, 10,8 partes de yoduro de tetrabutilamonio y 100 partes de agua.

A continuación se elevó la temperatura a 90°C. Después de filtración y tratamiento del producto reaccional bruto con agua hirviente se obtuvieron 10,3 partes del colorante del ejemplo 1.  
10.

EJEMPLO 6. (ejemplo aplicativo)

En un aparato de tinción bajo presión se trató durante 10-15 minutos, 100 g de un tejido de poliéster en 2 litros de un baño tintóreo a 50°C conteniendo 2 g/l de sulfato amónico y 1 g/l de Emulson ELU (un tensoactivo no ionogénico producido por Montedison).  
15.

Se adicionó al baño 1 g del colorante preparado según el ejemplo 1 y microfinado a líquido al 20% por medio de etilenglicol, agua, Saltetra SS (condensado de formaldehído, m- y p-cresol y ácido de Schäffer).  
20.

El baño se llevó a un pH = 5,5 con ácido fórmico, se calentó hasta 90°C en 20-30 minutos; luego se elevó gradualmente la temperatura hasta alcanzar 130°C y se mantuvo el baño a esta temperatura durante 60 minutos. Al término de la tinción se enfrió a 80-85°C, se descargó el baño, se enjuagó el tejido y se llevó a cabo un tratamiento alcalino reductor durante 20 minutos a 80°C en un baño conteniendo 2 cc/l de NaOH a 36° Bé, 2 g/l de  $Na_2S_2O_4$  al 85% y 0,5 g/l de DIAPAL CW<sup>(R)</sup> (un detergente no ionogénico).  
25.

Se enjuagó repetidamente y se secó.

La tinción amarillo verdusca resultante fue muy intensa y exhibió excelente estabilidad a la luz, humedad y tratamientos térmicos.

5. EJEMPLO 7 (ejemplo aplicativo)

Se mezclaron 25 partes del producto microfinado líquido del ejemplo 6 con 100 partes de Lamitex L10<sup>(R)</sup> (un espesante a base de alginato sódico), 2 partes de clorato sódico, 2 partes de ácido cítrico y 745 partes de agua.

10.

El líquido así obtenido se utilizó para fumardear un tejido de poliéster. Después de secado a 80-90°C el tejido se estampó con una pasta de corrosión blanca conteniendo 90 partes de bicarbonato sódico, 66 partes de polietilenglicol, 33 partes de glicerina, 400 partes de Lamitex

15.

L10<sup>(R)</sup>, 210 partes de agua y 200 partes de una emulsión conteniendo 80% de white spirit, 6% de emulgente Diphasol EV<sup>(R)</sup> (a base de un condensado de cadena larga de óxido de etileno con un alcohol ramificado de C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>) y 14% de agua. Luego se vaporizó a 170°C durante 8-10 minutos. Después de lavado

20.

y limpieza reductora con 4 g/l de NaOH y 2 g/l de hidrosulfito a 70-80°C, se obtuvo una tinción de color amarillo brillante con una intensidad de alrededor de 1/1 E.C.E, que apareció perfectamente blanca en las áreas sometidas a corrosión. La misma observación sobre la corrosividad se efectuó

25.

utilizando 50 partes del producto microfinado líquido. En este caso el colorante tuvo una intensidad de alrededor de 2/1 E.C.E. Las tinciones obtenidas exhibieron buena estabilidad a la sublimación y a los lavados en húmedo, y excelente solidez a la luz.

La tabla que sigue contiene una lista

de colorante (I) preparados de conformidad con el método del presente invento y el tono de color obtenido sobre un tejido de poliéster.

Ejemplo Nº	Colorante (I)	Tono sobre poliéster
5:	$R_1=n-C_4H_9$ , $R_2=CN$ , $X=OC_2H_5$ sustitución en la posición para del fenilo	amarillo verdoso
	$R_1=n-C_4H_9$ , $R_2=CN$ , $X=OC_4H_9$ sustitución en la posición orto del fenilo	amarillo verdoso
10.	$R_1=n-C_2H_4OH$ , $R_2=CN$ , $X=OC_2H_5$ sustitución en la posición para del fenilo	amarillo verdoso
15.	$R_1=(CH_2)_3OCH_3$ , $R_2=CN$ , $X=OCH_2C(CH_3)_3$ sustitución en la posición para del fenilo	ama- rillo verdoso
	$R_1=CH_3$ , $R_2=CN$ , $X=OC_2H_5$ sustitución en la posición meta del fenilo	amarillo verdoso
20.	$R_1=CH_3$ , $R_2=CN$ , $X=OC_2H_5$ sustitución en la posición orto del fenilo	amarillo verdoso
	$R_1=CH_3$ , $R_2=COOC_2H_5$ , $X=OC_2H_5$ sustitución en la posición para del fenilo	amarillo verdoso
25.	$R_1=CH_3$ , $R_2=CON(C_2H_5)_2$ , $X=OC_2H_5$ sustitución en la posición para del fenilo	amarillo verdoso

- 16  $R_1=CH_3, R_2=CN, X=N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_4H_9 \end{cases}$  amarillo  
verdoso

sustitución en la posición me-  
ta del fenilo
- 5. 17  $R_1=CH_3, R_2=CN, X=N \begin{cases} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{cases}$  amarillo  
verdoso

sustitución en la posición para del fenilo
- 18  $R_1=CH_3, R_2=CN, X=HN- \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \end{array}$  verdusco

sustitución en la posición para
- 10. 19  $R_1=CH_3, R_2=CN, X=N \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \end{array}$  amarillo  
verdoso

sustitución en la posición para
- 15. 20  $R_1=CH_3, R_2=CON(C_2H_5)_2, X=N(C_2H_5)_2$  amarillo  
verdoso

sustitución en la posición para
- 21  $R_1=CH_3, R_2=CN, X=NHC_2H_5$  amarillo  
verdoso

sustitución en la posición para
- 22  $R_1=CH_3, R_2=CN, X=NHC_4H_9$  amarillo  
verdoso

sustitución en la posición meta
- 20. 23  $R_1=C_2H_5, R_2=CN, X=NHC_4H_9$  amarillo  
verdoso

sustitución en la posición para
- 24  $R_1=CH_3, R_2=CONHC_2H_5, X=N \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \end{array}$  amarillo  
verdoso

sustitución en la posición meta
- 25. 25  $R_1=CH_3, R_2=CON \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \end{array}, X=OC_4H_9$  amarillo  
verdoso

sustitución en la posición para

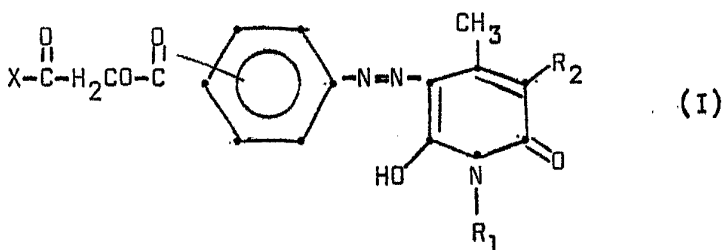
26  $R_1=CH_3, R_2=COOC_2H_5, X=NHC_4H_9$  amarillo  
 sustitución en la posición meta verdoso

= . . =

REIVINDICACIONES

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

10. 1. Un procedimiento para la preparación de colorantes monoazo amarillos insolubles en agua, correspondientes a la fórmula general:

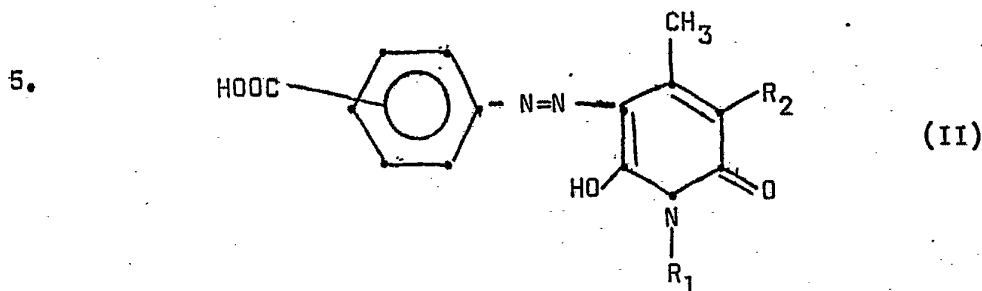


15.

en donde

- X es  $OR_3$  o  $NHR_3, NR_3R_4$  (formando  $R_3, R_4$ , opcionalmente, un anillo con 5 a 6 átomos de carbono),  $NHR_5$ ;
20.  $R_1 = H$ , un alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o  $(CH_2)_2OH, (CH_2)_3OR_3$ ;
- $R_2 = CN, COOR_3, CONHR_3, CONR_3R_4$  (formando  $R_3, R_4$ , opcionalmente, con N un anillo con 5 a 6 átomos de carbono);
- $R_3, R_4 =$  alquilos con 1 a 5 átomos de carbono;
25.  $R_5 =$  un cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, aptos para la tinción y estampación de fibras sintéticas hidrofóbicas, en particular fibras de poliéster, caracterizado porque en un disolvente prótico o aprótico, o en una mezcla de éstos, en presencia de un yoduro alcalino o

de un yoduro alcalino junto con una base o una sal amónica cuaternaria, se hace reaccionar la sal alcalina de un intermediario (II):



10. (en donde  $R_1$  y  $R_2$  tienen el significado expuesto en la reivindicación 1), o dicho intermediario (II) mas un aceptor de acidez, con un compuesto de la fórmula general (III):



15. en donde Alg = Cl, Br y X =  $\text{OR}_3$  o  $\text{NHR}_3$ ,  $\text{NR}_3\text{R}_4$  (formando  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ , opcionalmente, un anillo de  $\text{C}_5\text{-C}_6$ ), ó  $\text{NHR}_5$ ; teniendo  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  el significado expuesto en la reivindicación 1.

20. 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación precedente, caracterizado porque el disolvente o la mezcla de disolventes utilizado en la reacción se elige del grupo constituido por agua, alcohol terciario, dimetil-formamida, N-metil-pirrolidona, N,N-distil-anilina, nitrobenzono y sulfolano.

5. Un procedimiento para la preparación de colorantes monoazo amarillos insolubles en agua.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 Noviembre 1978

p.a.

JAIME ISERN

p.p.

~~Firmado: JOSE F. NIETO~~