

AÑO 1958

Expediente núm.

242088



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **20** años, en España

a favor de

J.R. GEIGY A.G., de nacionalidad

S U I Z A domiciliado en **BASILEA (Suiza)**

calle de **=====** núm. **=====**

por:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE RESINAS BÁSICAS HIDRO-SOLUBLES QUE CONTIENEN NITRÓGENO"

Nº 6768

Agente Sr. **JAIMÉ ISERN MIRALLES**



242086

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE RESINAS BÁSICAS HIDROSOLUBLES QUE CONTIENEN NITRÓGENO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a resinas básicas que contienen nitrógeno, hidrosolubles, así como a la preparación de las mismas. Además se refiere al empleo de estos nuevos compuestos para la mejora de las solideces a la humedad de coloraciones y estampaciones sobre material fibroso celulósico y, finalmente, a las coloraciones celulósicas fijadas sólidamente a la humedad con los mismos.

10. Se ha encontrado que se obtiene resinas básicas hidrosolubles que contienen nitrógeno, calentando compuestos de 2-amino-imidazolina de fórmula general I



242086



(I)

5. en la que A significa un radical orgánico enlazado en átomos de carbono alfa,beta con ambos átomos de nitrógeno del anillo, eventualmente como sales, solos o conjuntamente con intermediarios de disolución orgánicos de alto punto de ebullición, a temperaturas más altas, preferentemente a más allá de 120° hasta a unos 280°, hasta que haya quedado disociado aproximadamente medio mol de amoníaco por mol de producto de partida, sometiendo aún los productos de condensación, eventualmente a una condensación posterior con reactivos que forman puente.
10. Como productos de partida de fórmula general I entran en consideración particularmente aquellos para los que el símbolo A significa un radical alifático o cicloalifático enlazado en átomos de carbono alfa,beta con los átomos de nitrógeno del anillo. Compuestos de 2-amino-imidazolina de esta naturaleza pueden ser preparados por ejemplo por condensación de alfa,beta-alquilen- o -cicloalquilen-diaminas con halogenecianógeno. En el presente procedimiento se utiliza ante todo la propia 2-aminoimidazolina, así como sus derivados substituídos en posición 4 y/o 5 por grupos alkilo de bajo peso molecular, por ejemplo radicales metilo, etilo o propilo.
- 15.
20. Para llevar a cabo el procedimiento, los compuestos de imidazolina son calentados solos o juntamente con disolventes, medios de suspensión o fundentes orgánicos inertes en ausencia de agua y en caso de necesidad en presencia de medios de condensación, como por ejemplo ácidos sulfónicos aromáticos, a tempera-
- 25.

242086



5. turas más altas hasta que haya quedado disociado más o menos medio mol de amoníaco por mol de materia de partida. La temperatura a la que se inicia la disociación del amoníaco depende de la constitución del compuesto de imidazolina utilizado, eventualmente, asimismo, de los intermediarios de disolución utilizados juntamente. Según la experiencia ella se inicia entre 120° y 150°, siendo favorecida con respecto a su velocidad por aumento de la temperatura. Por esta razón, la condensación de las aminoimidazolinas utilizables según el invento es llevada a cabo entre 120° y temperaturas a las que los compuestos comienzan a disociarse en resinas insolubles, lo cual según la experiencia sucede en un orden de 280° y más. Condiciones óptimas para la disociación de aproximadamente medio mol de amoníaco por mol de compuesto de 2-amino-imidazolina prevalecen casi generalmente a temperaturas de entre 125° y 180° que forman por lo tanto el orden de temperaturas preferido en el presente procedimiento.

10. Los compuestos de 2-amino-imidazolina son incorporados en la reacción como aminas o bien iminas libres. Sin embargo resulta posible utilizarlos también en forma de sus sales disociables en la zona de temperaturas reseñada. Es necesario que el ácido que se disocia durante la reacción no entre en reacciones secundarias que impidan la condensación. Entran en consideración, ante todo, las sales de ácidos débiles, volátiles, como por ejemplo las del ácido carbónico.

15. Como intermediarios de disolución a los que se recurre eventualmente en el procedimiento según la invención y a este efecto principalmente con la finalidad de un mejor mezclado del material reaccional, entran en consideración compuestos orgánicos de punto de ebullición más elevado y que son anhídros e inertes frente a los productos de partida y finales. Ventajosamente

20.
25.
30.



242086

se utiliza disolventes orgánicos cuyo punto de ebullición está situado entre 120° y 200°, por ejemplo tetracloroetano, etilenglicol, ciclohexanol, anisol, decahidronaftalina, dimetilformamida, dimetilacetamida y sulfóxido de dimetilo.

5. Después de que haya tenido lugar la condensación, que puede llevarse a cabo en caso de necesidad en vaso cerrado, los intermediarios de disolución eventualmente son eliminados convenientemente del producto reaccional mediante destilación bajo presión disminuída.

10. Los productos de condensación se presentan como aceites viscosos incoloros hasta de coloración débilmente amarilla que en la mayoría de los casos se solidifican pronto en resinas (de aspecto similar a colofonia). Los productos son claramente solubles en agua, pudiendo ser transformados con ácidos inorgánicos u orgánicos en sales.

15. Los compuestos básicos que contienen nitrógeno, hidrosolubles, obtenibles según la invención, y sus sales hidrosolubles son medios auxiliares valiosos para el ennoblecimiento textil. Como tales se distinguen particularmente por la propiedad de aumentar las solideces a la humedad de coloraciones y estampaciones producidas con colorantes hidrosolubles, cuya hidrosolubilidad está basada en la presencia de grupos carboxilo o de ácido sulfónico, o bien de sus sales. Al efecto entran en cuenta, ante todo, tales coloraciones y estampaciones que son obtenidas con los colorantes directos, eventualmente cuprificables o que contienen cobre, sobre material fibroso celulósico, como algodón, lino, seda artificial o lana celulósica. Para la mejora de las solideces a la humedad el material teñido o bien estampado es tratado en el caso más sencillo en un baño acuoso de una de las resinas básicas que contienen nitrógeno, obtenibles según

20.

25.

30.

242086*



la invención, a temperaturas medias, por ejemplo 40-50°. Después del enjuagado y secado, las coloraciones celulósicas presentan solídeces a la humedad marcadamente mejoradas, que pueden ser calificadas, según el colorante, como buenas hasta muy buenas.

5. A menudo las coloraciones directas impregnadas según el invento resisten incluso un lavado jabonoso a 80°. El tono de color y solidez a la luz no son perjudicadas, o lo son de modo apenas apreciable, por el tratamiento posterior.

10. A veces es ventajoso, utilizar los nuevos compuestos que contienen nitrógeno juntamente con sales solubles o compuestos complejos del cobre, esto particularmente con coloraciones que han sido producidas con compuestos de cobre complejos de colorantes directos, o con los llamados colorantes de cuprificación posterior. En el caso citado en último lugar se tiene la posibilidad de llevar a cabo el tratamiento posterior y la cuprificación en el mismo baño. El empleo simultáneo de compuestos de cobre puede producir, además de un aumento eventual en la mejora de las solídeces a la humedad, eventualmente, asimismo una influencia favorable en la solidez a la luz de la coloración. Los compuestos de cobre, desde luego pueden ser puestos en reacción, asimismo, de baño fresco después del tratamiento con los compuestos según la invención.

15. Los nuevos compuestos de nitrógeno básicos también pueden ser sometidos aún eventualmente a una condensación posterior que forma moléculas más elevadas, por ejemplo con reactivos formadores de puentes, como compuestos de carbamilo o de halógeno aptos para reaccionar. Así pueden ser condensados ulteriormente por ejemplo con formaldehído o por transposición con un compuesto de nitrógeno heterocíclico que contiene más de un halógeno lábil, como cloruro de cianuro. Con frecuencia, estos compuestos condensados posteriormente aún presentan un efecto aumentado que

20.

25.

30.

242086



mejora las solideces a la humedad de las coloraciones celulósicas.

5. Los nuevos compuestos que se pueden preparar según la invención también pueden ser utilizados eventualmente para la fijación de curtientes ácidos, para la animalización de fibras celulósicas, o para la precipitación de colorantes ácidos de sus soluciones acuosas.

10. Los detalles se desprenden de los ejemplos siguientes. En ellos, en tanto que no se observe expresamente otra cosa, las partes significan partes en peso. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes en peso se comportan con respecto a las partes en volumen como el gramo al centímetro cúbico. Los ejemplos sirven únicamente para ilustración del invento y no lo limitan de ningún modo.

15. EJEMPLO 1.

20. En una solución de 95 partes de clorhidrato de 4-metil-2-amino-imidazolina en 250 partes de agua, la base es liberada por adición de 28 partes de hidróxido sódico a 50-80°, evaporando el agua hasta sequedad al vacío. La base es recogida en etanol absoluto y separada por filtración de la sal común. Entonces se elimina el alcohol por destilación y la base oleaginoso-
25. sa es calentada durante tres horas a 130°-170°, a cuyo efecto se desprenden 6 partes de amoníaco y se forma una masa viscosa clara que se solidifica al enfriar en una resina básica de dureza quebradiza, que es soluble en agua. Para la transformación de la misma en el sulfato, la solución de 50 partes de resina en 80 partes de agua es neutralizada a una temperatura que no rebase de 45°, con 43.5 partes de ácido sulfúrico al 40%, evaporando hasta sequedad al vacío. Se obtiene un polvo claro hidrosoluble neutramente que puede ser utilizado para la mejora
30.

26 MAY 1956



242086

de la solidez a la humedad como sigue:

5. Un tejido de algodón es teñido de modo usual con 3% de Diphenylechtbraun BRL (Colour Index 30145), bien enjuagado y posteriormente tratado en baño fresco en la proporción de baño de 1:30 con una solución del sulfato del producto de condensación en una cantidad de 2% referida al peso del género, así como 1% de acetato de cobre diamínico durante un cuarto de hora a 40°. Entonces el tejido de algodón es enjuagado, centrifugado y secado a 60-70°. El tejido tratado no presenta ninguna migración en el lavado a 80° con 5 partes de jabón y 2 partes de sosa por litro a algodón blanco, mientras que la coloración no tratada presenta una migración muy intensa.
- 10.

15. Si se utiliza en el procedimiento anterior 123.0 partes de clorhidrato de 4,5-tetrametilen-2-amino-imidazolina, entonces se obtiene igualmente una resina básica, cuyo sulfato produce efecto similar.

E J E M P L O 2.

20. 85 partes de 2-amino-imidazolina cristalizada (punto de fusión 89-90°) son puestas paulatinamente a una temperatura de 135°, a cuyo efecto comienza a disociarse amoníaco. En el transcurso de 5 a 7 horas es aumentada la temperatura de 140° a 170°. Al cabo de este tiempo queda prácticamente terminada la generación de amoníaco y la solución al principio flúida se convierte en una masa fundida clara y viscosa que se solidifica en una resina quebradiza al enfriar. El rendimiento es de 73 partes.
25. El producto de condensación tiene un contenido en nitrógeno de 43.1% y se disuelve en el agua con reacción intensamente alcalina.

30. 50 partes de esta resina son disueltas en 100 partes de agua y neutralizadas con 43 partes de ácido sulfúrico al 100% a



26 MAY

242086

una temperatura que no excede de 45°. Pueden ser aisladas 67 partes de un polvo gris claro fácilmente soluble en agua, si la solución neutralizada es evaporada a sequedad al vacío a 70-80°.

5. Una coloración en algodón, producida con Solophenyl-violett 4 BL (C.I. Direct Violet 48) es posteriormente tratada con una solución acuosa al 3% de este sulfato en la proporción de baño 1:30 durante un cuarto de hora a 40-50°. La coloración no presenta, después de la prueba de lavado descrita en el ejemplo 1, prácticamente ninguna migración al algodón no teñido.

EJEMPLO 3.

15. 69.5 partes de carbonato de 2-amino-imidazolina (punto de fusión 162°) son calentadas bajo buena agitación durante 2 a 3 horas a 160-170°. A una temperatura de aproximadamente 145° el carbonato se funde paulatinamente, desprendiéndose simultáneamente agua, dióxido de carbono y amoníaco. La generación amoniacal, al principio intensa, entonces se atenúa poco a poco y de la masa reaccional líquida al principio se forma una masa fundida viscosa, de coloración débilmente amarilla, que al enfriar se solidifica en una resina intensamente básica y de dureza quebradiza. El rendimiento es de 49 partes.

25. Por neutralización de una solución acuosa de esta resina con ácido sulfúrico a una temperatura inferior a 40° es obtenido, después de evaporada el agua, un polvo gris claro que presenta las mismas propiedades que el obtenible según el ejemplo 2.

30. Si en lugar del carbonato de 2-amino-imidazolina se utiliza 78 partes de carbonato de 4-metil-2-amino-imidazolina, o 67.5 partes de clorhidrato de 2-amino-imidazolina, llevando a cabo la condensación a una temperatura de 165-180°, o bien



242086

240-250°, entonces se obtiene productos con propiedades similares o bien iguales.

EJEMPLO 4.

5. 51 partes de 2-amino-imidazolina son disueltas en 100 partes de ciclohexanol y la solución es calentada bajo buena agitación a 125° hasta 130°. A esta temperatura comienza a disociarse amoníaco. Se mantiene aún durante 4 a 5 horas a esta temperatura, calentando seguidamente durante 1 1/2 horas a 155° y, finalmente, aún durante unas dos horas a 160-165°. Al cabo de este tiempo ha quedado prácticamente terminada la generación de amoníaco. El disolvente seguidamente es eliminado por destilación al vacío y el producto de condensación básico es transformado en el clorhidrato por neutralización con ácido clorhídrico. Este presenta propiedades similares a las del sulfato obtenible según el ejemplo 2.

10.

15.

EJEMPLO 5.

20. 60 partes del producto de condensación obtenido según el ejemplo 2 son disueltas a temperatura ambiente en 85 partes de agua. Esta solución es adicionada a gotas dentro de 10 minutos a una suspensión bien agitada y mantenida a 0-10°, de 13 partes de cloruro de cianuro en 80 partes de agua. La mezcla reaccional seguidamente es mantenida durante 2 horas a una temperatura de 10°-15° y entonces todavía durante una hora a 40-45°. La solución obtenida con ello es mezclada con ácido clorhídrico al 30% hasta que su pH sea de 8-9, siendo seguidamente agitada bien aún durante 1 hora a una temperatura de 80-85°. Después de la neutralización con ácido clorhídrico la solución, aclarada en caso de necesidad, es evaporada a sequedad al vacío a 70-90°. Se obtiene al efecto un polvo blanco grisáceo hidrosoluble.

25.

30. Las coloraciones de algodón que han sido producidas con

242086

26 MAY



5. Solophenylgelb 2 GL (C.I. Direct Yellow 39), o con Solophenyl-
rubin BL (C.I. Direct Red 105), o con Solophenylolive BL (C.I.
Direct Green 37), o con Solophenylgrau 4 GL (C.I. Direct Black
62), presentan después de un tratamiento con una solución acuo-
sa al 2% de esta resina posteriormente condensada, una solidez
al lavado marcadamente mejorada. Con un lavado a 80° con 5 par-
tes de jabón y 2 partes de sosa por litro, las coloraciones
prácticamente no presentan migración.

10. Si se transpone los productos de condensación básicos
obtenibles a base de clorhidrato de 4,5-tetrametilen-2-amino-
imidazolina y carbonato de 4-metil-2-amino-imidazolina según
el método antes descrito con cloruro de cianuro, entonces se
obtiene resinas hidrosolubles con similares propiedades.

EJEMPLO 6.

15. 70 partes del producto de condensación básico obtenible
según el ejemplo 2 son disueltas en 200 partes de agua e introdu-
cidas a temperatura ambiente a una fina dispersión de 11.4 par-
tes de 2-metilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina en 100 partes
de agua. Bajo débil calentamiento pasa el derivado triazínico
rápidamente a disolución, después de lo cual la solución reac-
20. cional es calentada durante una hora a 40-45°. La solución prác-
ticamente clara entonces es mezclada con ácido clorhídrico al
30% hasta que presenta un pH de 9. A continuación es agitado du-
rante 1 hora a 80-85°. Finalmente se neutraliza con ácido clor-
25. hídrico, evaporando la solución hasta sequedad a 70-90° al va-
cío. Se obtiene 100 partes de un polvo blanco grisáceo que pue-
de ser utilizado del modo descrito en el ejemplo 2 para la me-
jora de solidez de coloraciones substantivas.

30. Si en vez de 2-metilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina se
utiliza 14 partes de 2-dietilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina, o
10.5 partes de 2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina, procediendo



28 MAY

242086

por lo demás como se ha descrito antes, entonces se obtiene productos de transposición hidrosolubles con propiedades similares.

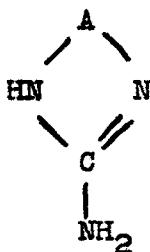
5. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollado en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

10. Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza núm. 46.591 del 27 de Mayo de 1957.

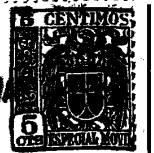
15. 1. Procedimiento para la preparación de resinas básicas hidrosolubles que contienen nitrógeno, caracterizado porque se calienta compuestos de 2-amino-imidazolina de fórmula general I



(I)

en la que A significa un radical orgánico enlazado en átomos de alfa,beta-carbono con los dos átomos de nitrógeno del anillo,

242086^{26 M}



5. eventualmente como sales, solos o juntamente con intermediarios de disolución orgánicos de elevado punto de ebullición y, en caso de necesidad en presencia de medios de condensación, a temperaturas más altas, preferentemente a más de 120° hasta a unos 280°, hasta que queda disociado aproximadamente medio mol de amoníaco por mol de producto de partida y porque aún se somete los productos de condensación eventualmente a una condensación posterior con reactivos que forman puentes.

10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como producto de partida es utilizado un compuesto de 2-amino-imidazolina de fórmula general I en la que A significa un radical alifático saturado que está enlazado en átomos de alfa,beta-carbono con los átomos de nitrógeno de anillo.

15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como producto de partida son utilizados los carbonatos de los compuestos de 2-aminoimidazolina.

20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la 2-amino-imidazolina o su carbonato son calentados a temperaturas de 125-180° hasta que haya quedado disociado aproximadamente medio mol de amoníaco por mol de producto de partida.

5. Procedimiento para la preparación de resinas básicas hidrosolubles que contienen nitrógeno.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 26 de Mayo de 1958

J.R. GEIGY A.G.

p.a. JAIME ISERN MIRALLÉS

P. P.