

386722

386722

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3127.

1050/Dr. Zg/EA.

386722

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C 09

SUBCLASE B

Memoria Descriptiva

sobre:

22 D⁴



PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES NAFTALIMIDICOS.

=====

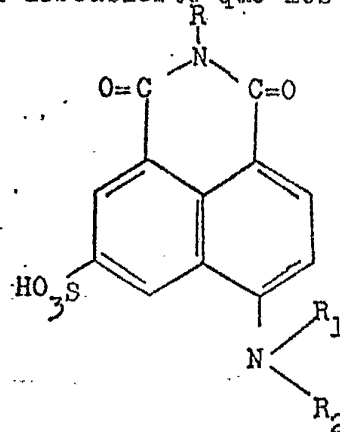
Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

=====

5. El objeto de la invención es un procedimiento para preparar nuevas naftalmidas que portan uno o varios grupos ácidos sulfónico, y que son adecuadas como colorantes, en especial como colorantes fluorescentes, para el teñido de poliamidas, particularmente de poliamidas sintéticas.



Se ha descubierto que los compuestos de fórmula:



(I),

5.

10.

en la que R y R_1 significan respectivamente un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, o un resto heterocíclico, y R_2 significa hidrógeno, un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, o un resto heterocíclico, y R_1 y R_2 , junto con el átomo de nitrógeno adyacente, pueden formar un heterocíclico, se pueden emplear como colorantes, especialmente como colorantes fluorescentes,

15.

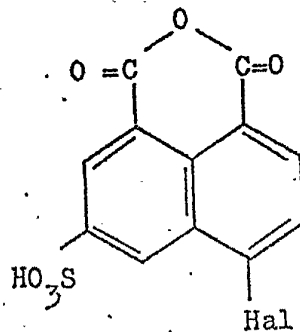
por ejemplo, para la preparación de pigmentos fluorescentes, para el teñido o estampado de fibras de poliamidas, por ejemplo, poliamidas naturales o, especialmente, sintéticas, y celulosa natural y regenerada, así como, entre otros, para el teñido de cuero, papel, pieles y pelos.

20.

Los compuestos absorben en la zona de ondas amarilla hasta naranja y fluorescen en la zona de ondas verde hasta rojo.

25.

Los compuestos de fórmula (I) se obtienen si 1 mol de un compuesto de fórmula:



(II),

386722² D



- 3 -

en la que Hal significa un átomo de halógeno, especialmente un átomo de bromo, se hace reaccionar con 1 mol de una amina de fórmula:



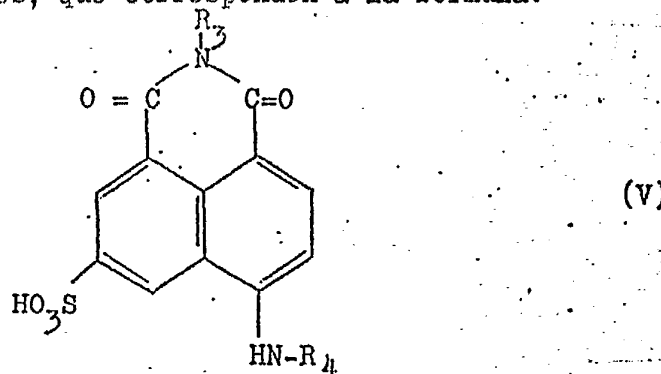
5. y 1 mol de una amina de fórmula:



10. Un procedimiento preferente se caracteriza porque 1 mol de un compuesto de fórmula (II) se hace reaccionar con 1 mol de un compuesto de fórmula (IV) y a continuación con 1 mol de un compuesto de fórmula (III).

La invención comprende los compuestos, ó bien los colorantes, que corresponden a la fórmula:

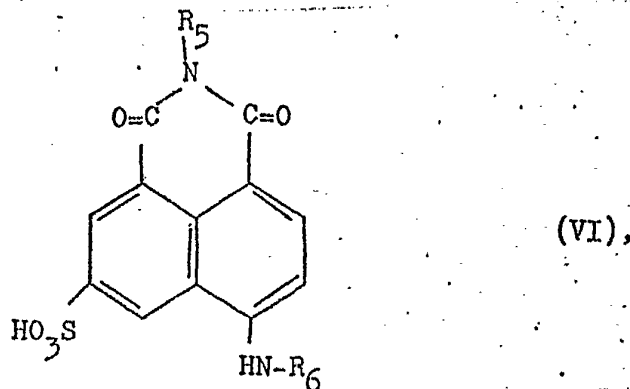
15.



20.

en la que R_3 y R_4 significan, respectivamente, un resto alquilo, ciclohexilo, fenilo o naftilo, en caso dado sustituido, o especialmente a la fórmula:

25.



30.

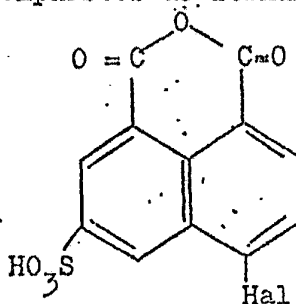


en la que R_5 y R_6 , respectivamente, en posición, para con relación al átomo de nitrógeno, significan un resto fenilo sustituido o un resto ciclohexilo, en caso dado sustituido.

5. Son de destacar especialmente los compuestos, o bien los colorantes, de fórmula (V) en los cuales R_3 y R_4 poseen el mismo significado.

Los compuestos de fórmula:

10.

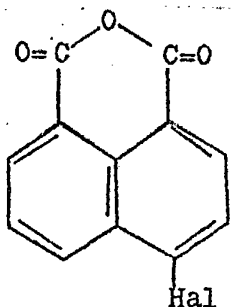


(II),

15.

donde Hal significa un átomo de halógeno, especialmente un átomo de bromo, se pueden obtener si un compuesto de fórmula:

20.



(VII)

se sulfona, según métodos en sí conocidos.

Los compuestos de fórmula (VII) son conocidos.

25.

Por ejemplo, P.R. Constantine et al. en J.O.C. 34 1113 (1969) o G. Graebe en "Annalen der Chemie" 327, pag. 85 (1903), describen el correspondiente derivado de bromo.

30.

Los nuevos compuestos de fórmula (I) se pueden transformar en preparados para el tñido. La elaboración, por



ejemplo, a preparados colorantes estables, líquidos o sólidos, se puede efectuar en forma en sí conocida, por ejemplo, mediante molturación o granulación o pulverización y después mediante solución en disolventes adecuados, en caso dado bajo adición de un adyuvante, por ejemplo, de un estabilizador.

5.

Halógeno puede significar cloro, bromo, fluor o yodo.

Los restos hidrocarburo son, por ejemplo, restos alquilo, cicloalquilo, en caso dado sustituidos o restos arilo, en caso dado sustituidos, por ejemplo, los restos ciclohexilo, alquilciclohexilo, halociclohexilo, fenilo o naftilo.

10.

Los restos alquilo, por ejemplo, los restos alquilo de cadena recta o ramificada, pueden contener 1 a 18 o bien 1 a 12 y, en la mayoría de los casos 1 a 6, preferentemente, sin embargo, 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono. Si estos restos están sustituidos, pueden contener átomos de halógeno, grupos hidroxilo o ciano o restos alcoxi, acilo, amida, amina o arilo, tales como por ejemplo, restos fenilo; alquilo significa en tales casos un resto aralquilo, por ejemplo, un resto bencilo.

15.

20.

Los restos alcoxi contienen, por ejemplo, 1 a 6 y, preferentemente 1,2,3 ó 4 átomos de carbono.

25.

R_1 y R_2 pueden formar junto con el átomo de nitrógeno adyacente, un heterociclo saturado o parcialmente saturado, preferentemente de 5 ó 6 miembros, por ejemplo, un anillo pirrolidino, piperidino, morfolino, aziridino o piperazino.

30.

Los restos heterocíclicos, son, por lo general, anillos de varios miembros, saturados o parcialmente satura-



dos, o insaturados, en caso dado sustituidos, preferentemente anillos de 5 ó 6 miembros, cuyos posteriores anillos, en caso dado cicloalifáticos, heterocíclicos, o aromáticos, pueden estar condensados por ejemplo, restos piridina, quinolina, piperidina, pirrolidina, morfolina, aziridina, piperazina, isoquinolina, tetrahydroquinolina, pirazol, triazol, piridazina, imodazol, triazina, pirimidina, tiazol, benzotiazol, tiadiazol, indazol, imidazol, pirrol, indol, oxazol, isoxazol ó tetrazol, furano, dioxano. tiofeno etc.

Todos los restos de caracter aromático, por ejemplo los restos aromático-carbocíclicos o aromático-heterocíclicos, tales como los restos fenilo, naftilo, tetrahydronaftilo, piridilo, quinolilo o tetrahydroquinolilo, pueden llevar sustituyentes, por ejemplo, átomos de halógeno, un grupo amino, nitro, ciano, rodano, hidroxilo, alquilo, alcoxi, trifluoralquilo, tricloroalquilo, fenilo, feniloxi, difeniloxi, feniltio, difeniltio, alquilamino, dialquilamino, acilo, aciloxi, acilamino, por ejemplo, uretano, acetilo, acetilamino, benzoilamino, alquil-sulfonilo, arilsulfonilo, sulfonamida, sulfonalquilamida, sulfondialquilamida, sulfonarilamida, o arilazo, tal como fenilazo, difenilazo, naftilazo, etc.

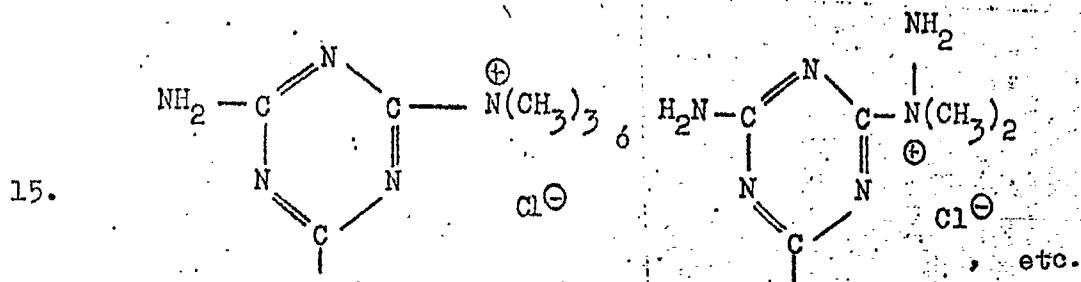
Asimismo, pueden llevar sin embargo, el grupo $-SO_3H-$ o el grupo $-COOH-$.

Los compuestos de fórmula (I) pueden llevar también grupos reactivos, por ejemplo, el resto di- o trihalo-1,3,5-triazina, di-, tri- o tetrahalopirimidina, alquil-sulfonilhalopirimidina o restos acilo, que llevan un sustituyente dissociable como anión y/o un enlace múltiple



C-C apto para la adición. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 1.144.477 y 1.145.380.

- 5. Grupos reactivos adecuados son, por ejemplo, cloroacetilo, β -cloropropionilo, α -cloroacrililo, 2,3-dicloroquinoxalil-6-carbonilo, β -(4,5-dicloropiridazonil-1)-propionilo, 4,6-dicloro-1,3,5-triazinilo-2; 2,6-dicloropirimidilo-4; 2,5,6-tricloropirimidilo-4; 4-cloro-6-amino-1,3,5-triazinilo-2; 4-cloro-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazinilo-2;
- 10. 5-cloro-2,6-difluorpirimidilo-4; β -sulfato-etilsulfonilo o un compuesto de fórmula:



- También se pueden preparar aquellos compuestos de fórmula (I) que contienen enlazados, en forma compleja, átomos de metal, tales como cobre, níquel, cromo, cobalto,
- 20. hierro, manganeso, cinc, etc.

- La reacción de un compuesto de fórmula (II) con una amina de fórmula (III) y (IV) se puede efectuar en agua o en disolventes orgánicos, por ejemplo, dioxano, o en una mezcla de agua y disolvente orgánico, a temperaturas de
- 25. 70 - 180°C, preferentemente a 80 - 120°C. En caso necesario se pueden trabajar también bajo presión o efectuar la reacción en presencia de un catalizador, tal como, por ejemplo, cobre metálico o haluros de cobre.

- 30. Los materiales indicados se pueden teñir según métodos generalmente conocidos, por ejemplo, en medio



5,

acuoso, alcalino o ácido o preferentemente neutro, a temperaturas de 60-100°C o a temperaturas superiores a 100°C bajo presión o a partir de dispersiones, por ejemplo, dispersiones acuosas u orgánicas. Los compuestos pueden teñir en flota larga; pero también son adecuados para impregnar y estampar. En la mayoría de los casos se obtienen teñidos amarillo hasta naranja, encontrándose la emisión fluorescente en las longitudes de onda λ 500 a 600 nm.

10.

Los teñidos poseen por lo general buenas solideces, por ejemplo, buenas solideces al mojado; tales como buena solidez al sudor, al agua, al agua de mar, al ácido, al alcali y al batanado. Los teñidos son igualados y resistentes al frote. Además los colorantes cubren el nylon teñido en forma estriada. Poseen asimismo una buena capacidad de sintetización, tienen buena migración y una buena solidez al formaldehído; además son estables al pH, tienen buena solubilidad en agua y pueden teñir, partiendo de baños de teñidos neutros o de dispersiones neutras.

15.

20.

Los colorantes naftalmídicos de fórmula (I) son también adecuados, por ejemplo, en forma de sus sales, por ejemplo, las sales de metal alcalino, tales como las sales sódicas o potásicas, sales amínicas o amónicas, para el teñido al hilar a partir de masas de material sintético disueltas en disolventes orgánicos y materiales sintéticos y de lacas, por ejemplo, de lacas nitro o vinilo.

25.

Bajo masas de material sintético se entienden las masas conteniendo disolventes o libres de disolventes de materiales sintéticos y de resinas sintéticas.

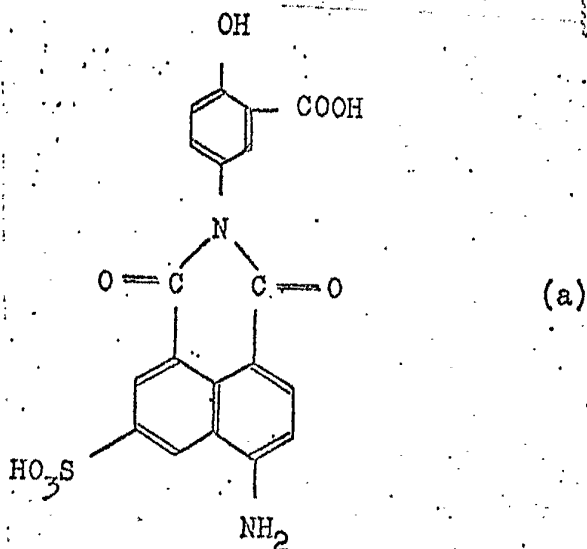
30.

Por la patente rusa 222.577 se conoce el colorante de fórmula:



5.

10.



15.

20.

25.

30.

para la obtención de pigmentos fluorescentes.

Es sorprendente que los compuestos de fórmula (I) sinteticen sobre poliamidas sintéticas mejor que el colorante de fórmula (a).

En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso, los porcentajes porcentos en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.

Ejemplo 1

Una solución preparada de 8,35 partes de ácido sulfúrico monohidratado y 12,5 partes de oleum al 65%, se introduce a 20° en 10 partes de anhídrido 4-bromo-naftálico. La masa de reacción se calienta a 50° y se agita durante 10 a 20 horas hasta que una muestra vertida sobre hielo sea soluble en agua. El preparado elaborado según métodos conocidos es el compuesto bromado de fórmula (II). El compuesto es incoloro y tiene un punto de fusión superior a 300°: Es adecuado para la obtención de colorantes,



especialmente de compuestos de fórmula (I).

5. 5 partes de anhídrido 4-bromo-6-sulfonaftálico, disuelto en 25 partes de dioxano acuoso al 50% se calientan con 4,5 partes de 3,3,5-trimetilciclohexilamina, bajo adición de 0,1 partes de una mezcla catalítica compuesta de cobre-bronce y cloruro de cobre, durante 10 horas bajo reflujo. La mezcla de reacción se separa de lo insoluble y el filtrado se evapora. El rendimiento en colorante puro de difícil solubilidad en agua, asciende a 5,4 partes o a un 70% de la teoría.
10. 5 partes de colorante se amasan con 4,6 partes de dinafiltimetanodisulfonato sódico y 15 partes de agua y se dispersa según los métodos usuales. El colorante suministra, sobre tejidos de poliamida 66, unos teñidos fluorescentes verdeamarillos con buenas solidez generales.
- 15.

Ejemplo 2

20. 25 partes de anhídrido 4-cloro-6-sulfo-naftálico obtenido en forma análoga al anhídrido 4-bromo-6-sulfonaftálico, se introducen, a temperatura ambiente, en 130 partes de ciclohexilamina. La mezcla de reacción se calienta lentamente a 100° y se mantiene durante 6 horas a esta temperatura. Después de enfriar se vierte, bajo enfriamiento, sobre 173 partes de ácido clorhídrico. El colorante precipitado se filtra, se lava con agua y se seca a 100°. El colorante hidrosoluble, suministra, sobre tejidos de poliamida 66, teñidos verdeamarillento con muy buenas solidez generales.
- 25.

Ejemplo 3

30. 25 partes de anhídrido 4-cloro-6-sulfo-naftálico



- se tratan en el autoclave a 100° durante 10 horas con 150 partes de metilamina. Después de enfriar, se vierte sobre ácido clorhídrico. El colorante precipitado en forma de sal se lava con salmuera y se seca. Tíñe las
5. poliamidas sintéticas en tonalidades verde-amarillentas con buenas solidez generales.

Ejemplo 4

- 30 partes del colorante del ejemplo 3 se disuelven en 500 partes de agua y, a un pH de 4 a 4,5, se trata
10. con 20 partes de tetracloropirimidina, durante 8 horas a 50°. Mediante adición de carbonato sódico se mantiene constante el pH en 4,5. Después de enfriar se puede precipitar el colorante como sal, mediante adición de cloruro sódico. Este se puede emplear directamente, una vez
15. efectuada la clarificación. El colorante reactivo suministra, tiñendo en forma alcalina sobre algodón, unas tonalidades amarillas brillantes, bonitas, con buenas solidez generales.

Ejemplo 5

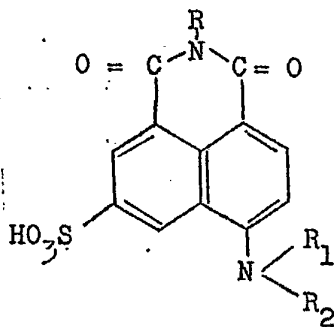
- 7 partes de anhídrido 4-bromo-6-sulfonaftálico y 2,7 partes de isopropilamina se tratan bajo reflujo, en presencia de 0,5 partes de carbonato de litio y, en cada caso, a 0,1 partes de bromuro de cobre en 50 partes de dimetilformamida. Después de 6 horas se acidifica la solución y el colorante se aísla según los métodos usuales.
20. Este se puede emplear inmediatamente como tal. Si el colorante aislado de ésta manera se alcaliniza y se calienta durante 1 a 2 horas bajo reflujo se presenta una saponificación unilateral. La amina regenerada se puede separar
25. de la sal sódica del ácido dicarboxílico mediante
- 30.



5. agitación en tetracloruro de carbono. La solución acuosa del producto intermedio se acidifica, se mezcla con 3,4 partes de trimetilciclohexilamina y se trata bajo reflujo hasta terminar la reacción. El colorante se aísla según los métodos usuales. Tíñe los tejidos de poliamidas 66 en tonalidades amarillas brillantes. En la tabla dada a continuación se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes que se pueden obtener según las indicaciones dadas en los ejemplos.

10.

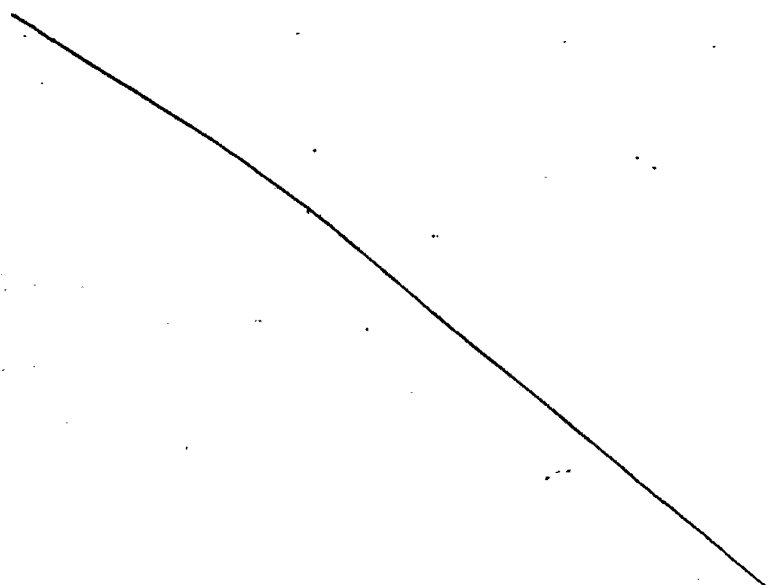
Los símbolos R, R₁ y R₂ en la fórmula:



15.

tienen los significados indicados en la tabla:

20.



386722



Ejem plo. No.	R	R ₁	R ₂	Tonalidad del te- ñido sobre nylon.
6	-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂	H	amarillo tiran- do a verde
7	$\begin{array}{l} \text{---CH---CH}_3 \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{---CH---CH}_3 \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	H	"
8	$\begin{array}{l} \text{---C}_2\text{H}_4\text{---OH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-C ₂ H ₄ -OH	H	"
9		-C ₂ H ₄ -OH	H	"
10		-C ₂ H ₄ -SO ₃ H	H	"
11	-C ₂ H ₄ -OH	-C ₂ H ₄ -OH	-C ₂ H ₄ -OH	"
12	-CH-(CH ₃) ₂		H	amarillo tirando a rojo
13		-CH ₃	-CH ₃	amarillo tirando a verde
14		R ₁ y R ₂ juntos con el átomo .N -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		"
15		-CH-(CH ₃) ₂	H	"
16		-CH-(CH ₃) ₂	H	"
17	-n-C ₅ H ₁₁	-n-C ₅ H ₁₁	H	"
18	-C ₅ H ₁₁ (iso)	-C ₅ H ₁₁ (iso)	H	"
19	-n-C ₄ H ₉	-n-C ₄ H ₉	H	"
20	-C ₄ H ₉ (iso)	-C ₄ H ₉ (iso)	H	"



Instrucciones de teñido

5. En un baño de teñido compuesto de 4.000 partes de agua, 10 partes de sulfato sódico anhidro y 2 partes del colorante del ejemplo 1, se introducen, a 40°, 100 partes de tela de nylon previamente humectada. La flota de teñido se calienta, en el transcurso de 30 minutos, a temperatura de ebullición, se mantiene a esta temperatura durante 1 hora, se agregan 4 partes de ácido acético y se termina el teñido calentando durante otros 30 minutos a la temperatura de ebullición. Durante el teñido se sustituye continuamente el agua evaporada. La tela de nylon teñida en forma fluorescente verde amarillento, se saca de la flota, se enjuaga con agua y se seca. Según el mismo procedimiento se puede teñir también el algodón. Los teñidos poseen buena solidez a la luz y buena solidez al mojado.

NOTA

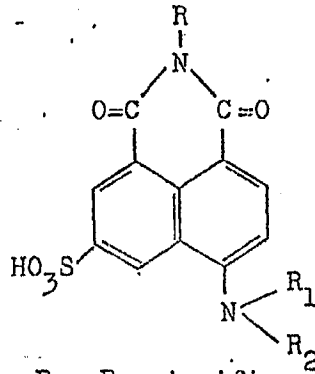
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Suiza con el No. 19236/69 de 24 de diciembre de 1969, acogándose por lo tanto a los beneficios 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:
30. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES NAFTALIMIDICOS; caracterizándose por lo siguiente:

am e



1.-Procedimiento para la obtención de colorantes naftalimídicos, de fórmula:

5.



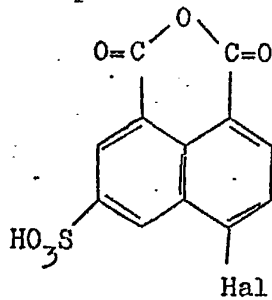
(I).

10.

en la que R y R₁ significan, respectivamente, un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, o un resto heterocíclico y R₂ significa hidrógeno o un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, o un resto heterocíclico, y R₁ y R₂, junto con el átomo de nitrógeno adyacente, pueden formar un heterociclo, caracterizado porque 1

15.

mol de un compuesto de fórmula:



(II).

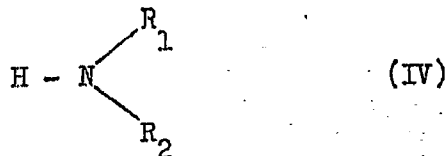
20.

en la que Hal significa un átomo de halógeno, se hace reaccionar con 1 mol de una amina de fórmula:



25.

y 1 mol de una amina de fórmula:



30.

2.-Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

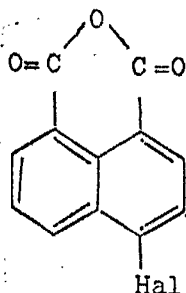
ME



terizado porque 1 mol de un compuesto de fórmula (II) se hace reaccionar con 1 mol de un compuesto de fórmula (IV) y a continuación con 1 mol de un compuesto de fórmula (III).

- 5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de partida de fórmula II, se obtienen por sulfonación de un compuesto de fórmula:

10.



(VII),

en la que Hal significa un átomo de halógeno.

15.

- 4.- Procedimiento para la obtención de colorantes naftalimidicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 DIC. 1970

SANLOZ A.G.

GOMEZ ACEBO Y MODEY

a. Firmado: F. Hernández Ruiz

me