

387222

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3132

1050/Dr. ZG/Hi.

387222 |

Memoria Descriptiva

sobre:

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. E.
CLASE <u>C.09</u> <u>D.06</u>
SUBCLASE <u>B</u> <u>P</u>

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES ESTIRILICOS BASICOS.

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

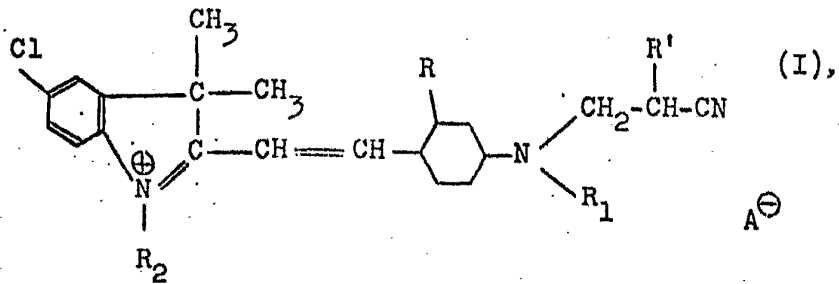
5. La presente invención se refiere a coloran-
tes estirílicos básicos, libres de radicales sulfónicos,
que son excelentemente adecuados para teñir, impregnar
y estemper fibras, hilos y textiles preparados a partir
de los mismos, que se componen de polímeros y copolímeros
de acrilnitrilo así como los que les contienen.

387222



- 2 -

El objeto de la presente invencion son por lo tanto nuevos colorantes estirílicos básicos exentos de radicales sulfónicos, de fórmula



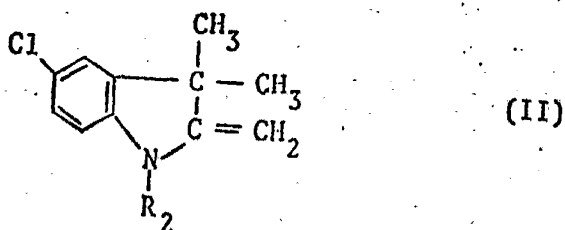
5. en la que R significa un resto alquilo inferior, que puede estar sustituido, R' se elige de entre hidrógeno y metilo, R₁ significa un resto alquilo, de cadena tanto recta cuanto ramificada, que puede estar sustituido por halógeno, como mínimo con dos átomos de carbono, así como un resto arilo y bencilo, que puede estar sustituido, R₂ 10. significa tanto metilo cuanto etilo y A[⊖] significa un anión.

Los nuevos colorantes de fórmula (I) se pueden obtener si un compuesto de fórmula

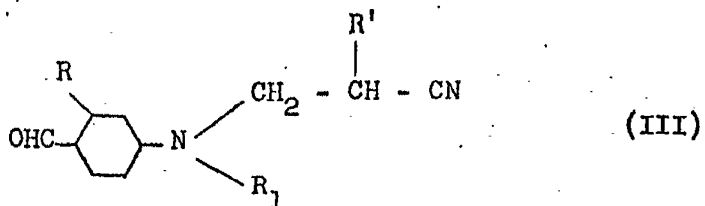
387222



- 3 -



se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



empleando un ácido de fórmula

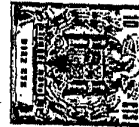


5.

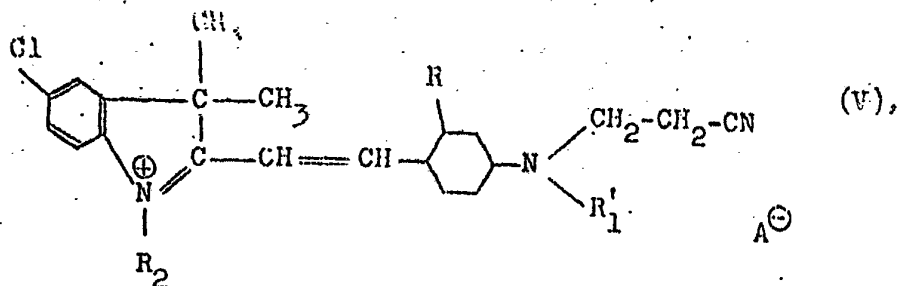
La reacción se puede efectuar en presencia de un ácido de fórmula IV; pero también se puede tratar el compuesto, obtenido por la reacción, ulteriormente con un ácido de fórmula IV.

La invención comprende especialmente los colorantes estirílicos básicos de fórmula

387222

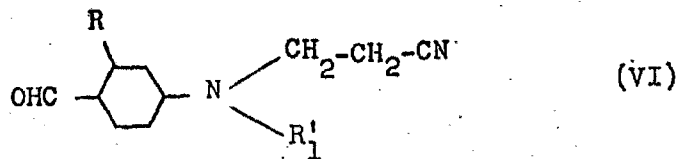


- 4 -



5. en la que R signifique un resto alquilo de bajo peso molecular, que puede estar sustituido, R₁ signifique un resto alquilo, de cadene tanto recta como ramificada, que puede estar sustituido por halógeno, como mínimo con dos átomos de carbono, R₂ signifique tanto metilo cuanto etilo y A[⊖] un anión.

Estos colorantes se pueden obtener, si un compuesto de fórmula II se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



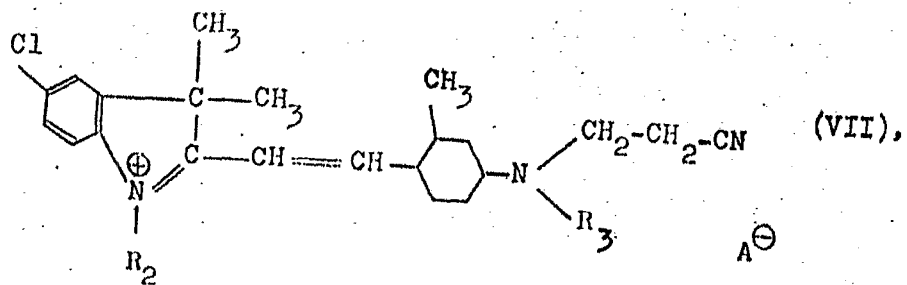
10. bajo empleo de un ácido de fórmula IV.

Buenos colorantes corresponden tanto a la fórmula

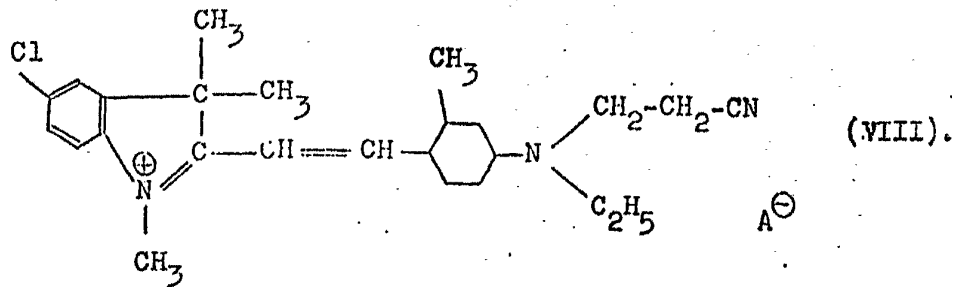
387222



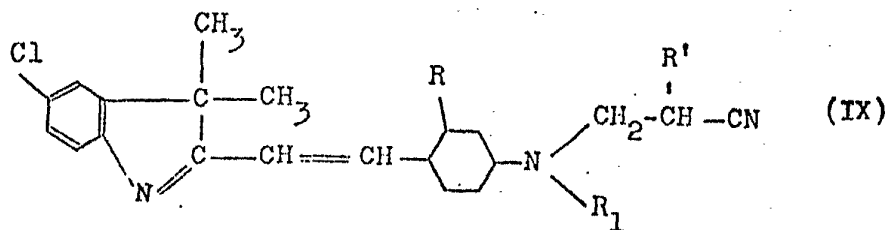
- 5 -



en la que R_3 se elige de entre un resto etilo, propilo y butilo, cuantos especialmente, de fórmula



Los colorantes de fórmula I ó V se pueden obtener también si un compuesto de fórmula



7
387222



- 6 -

tanto se metila cuanto se etila, por ejemplo, con dimetilsulfato así como con dietilsulfato.

5. Los nuevos colorantes sirven para teñir, impregnar y estemper fibras, hilos y textiles preparados de ellos, que se componen tanto de polímeros como de copolímeros de acrilnitrilo, así como que los contienen.

10. Los nuevos colorantes sirven también para teñir y estemper poliamidas sintéticas y poliésteres sintéticos que están modificados por grupos ácidos. Tales poliamidas se han dado ya a conocer con anterioridad así como los poliésteres correspondientes que se han descrito en publicaciones anteriores.

15. Por lo general se tiñe en forma especialmente ventajosa en medio acuoso, neutro y ácido a temperaturas comprendidas entre 60 y 100°C, así como a temperaturas superiores a 100°C bajo presión. También sin el empleo de retardadores se obtienen teñidos homogéneos.

20. También se pueden teñir bien los tejidos mixtos que contienen una proporción en fibras de poliacrilnitrilo. Se ha demostrado que también se pueden emplear ventajosamente tanto los nuevos colorantes así como mezclas con otros colorantes catiónicos; es decir que éstos compuestos se pueden combinar bien.
25. Sirven asimismo para teñir masas de material plástico, de cuero y de papel.

387222



- 7 -

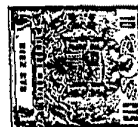
- Sobre los polímeros y copolímeros de acrilnitrilo se obtienen teñidos homogéneos con buenas solidez a la luz y buenas solidez al mojado, por ejemplo; buena solidez al lavado, al sudor, a la sublimación, al plisado, al planchado, al vapor, al agua, al agua de mar, a la limpieza en seco, al sobre-teñido y a los disolventes; además muestran una buena compatibilidad con la sal y se disuelven bien, especialmente en agua; los compuestos poseen además una buena solidez al hervor, buena estabilidad del pH y reservan las fibras extrañas, tales como las poliamidas naturales y sintéticas.
- 5.
- 10.

- Los colorantes se pueden transformar en preparados de teñido. La elaboración, por ejemplo, a preparados de teñido estables líquidos y sólidos se puede efectuar en forma generalmente conocida, por ejemplo, por molienda y granulación así como también por solución en disolventes adecuados, en caso de ser necesario, bajo adición de un adyuvante, por ejemplo, un estabilizador.
- 15.

- Por halógeno se entiende bromo, fluor, yodo y especialmente cloro.
- 20.

- Restos de alquilo de bajo peso molecular, por ejemplo, restos alquilo de cadena tanto recta cuanto ramificada, pueden contener de 1 a 6 y preferentemente de 1, 2, 3 y 4 átomos de carbono. Si éstos restos están sustituidos contendrán especialmente átomos de halógeno,
- 25.

387222



- 8 -

grupos hidroxilo y ciano así como restos arilo tales como, por ejemplo, los restos fenilo. Alquilo significan en éstos casos un resto aralquilo, por ejemplo, un resto bencilo.

5. Los restos arilo significan principalmente restos fenilo. Los restos fenilo pueden estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, grupos nitro, amino, ciano, hidroxilo, alquilo, alcoxi, trifluoralquilo y tricloroalquilo.

10. En los compuestos de fórmula I así como V se puede intercambiar el anión A^{\ominus} por otros aniones, por ejemplo, con ayuda de un intercambiador de iones así como por reacción con sales y ácidos, en caso dado en varias etapas, por ejemplo, a través del hidróxido así como a través del bicarbonato.

15. Por aniones A^{\ominus} se entenderán tanto los iones orgánicos como inorgánicos, tales como, por ejemplo, los iones de haluro, tales como cloro, bromuro, y yoduro, de sulfato, disulfato, metilsulfato, aminosulfato, perclorato, carbonato, bicarbonato, fosfato, fosforomolibdato, fosforotungstenato, fosforotungstenomolibdato, bencenosulfonato, neftalinsulfonato, 4-clorobencenosulfonato, 4-metilbencenosulfonato, oxalato, maleinato, acetato, propionato, lactato, succinato, cloroacetato, tartrato, me-

20.
25.

387222



- 9 -

tenosulfonato y benzoato así como aniones complejos, tales como las sales dobles del cloro-cinc.

5. La reacción de un compuesto de fórmula II con un compuesto de fórmula III así como de fórmula VI se efectúa preferentemente en un disolvente orgánico, por ejemplo, en ácido acético y a temperaturas de 50° a 130°C, ventajosamente de 70 a 100°C.

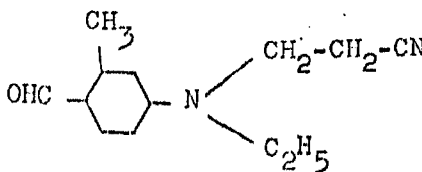
10. La reacción se puede realizar también en una mezcla de agua y un disolvente orgánico y también en presencia de ácidos minerales.

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

15.

EJEMPLO 1
=====

20. 208 partes de 5-cloro_1,3,3-trimetil-2-metilindoline (base de Fischer de cloro, obtenida según las indicaciones de G. Plancher, Berichte 31, 1496-97 (1898), se agitan en 150 partes de ácido acético y 100 partes de agua y se mezcla con 266 partes del aldehído de fórmula



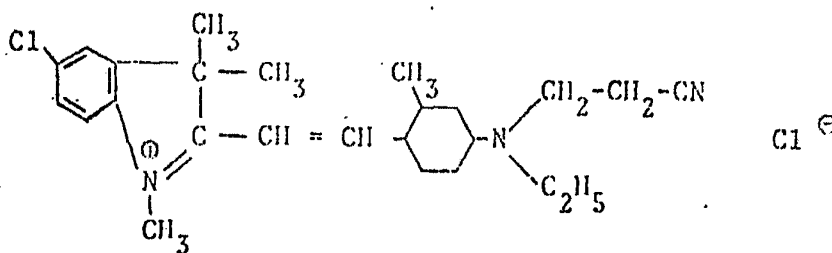
387222



- 10 -

5. Contenido del correspondiente derivado m-toluidínico según E. Compeigne/W.L. Archer, J. Am. Chem. Soc. 75, 991 (1963). La masa se calienta a 70-80° y después se agita durante 3 horas a ésta temperatura. A la mezcla se agregan a continuación 1000 partes de agua, 10 partes de tierra de filtro y 6 partes de carbón activo.

Se agita durante 1 hora y a continuación se filtra. Del filtrado se aisla el colorante de fórmula



10. según métodos conocidos, por ejemplo, mediante adición de cloruro sódico.

Este se disuelve en agua y tiñe el poliacrilato nitrilo en tonalidades rojas tirando a azul con buena solidez a la luz y buena solidez al mojado.

15. EJEMPLO 1a
=====

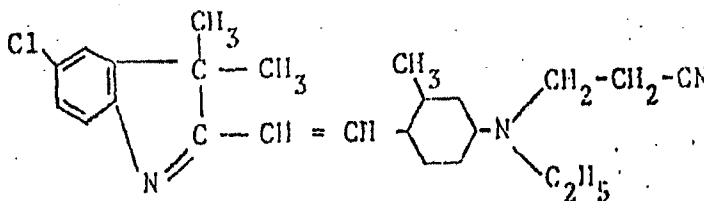
El mismo colorante que el del ejemplo 1, se puede obtener así un compuesto de fórmula

POOR
QUALITY

387222



- 11 -



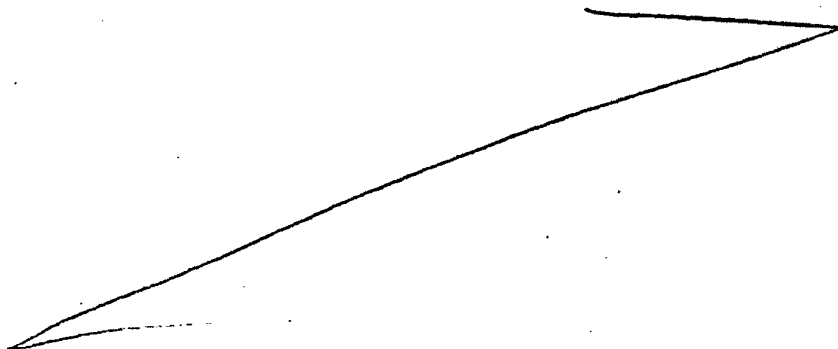
se hace reaccionar con sulfato de dimetilo a temperaturas de 30 a 100°, preferentemente entre 50 y 70°, en caso dado en un disolvente.

5. Según el mismo procedimiento se pueden preparar prácticamente todos los colorantes de los ejemplos 2 a 13.

10. El compuesto estirfílico arriba empleado se puede obtener por condensación del aldehído en el ejemplo 1 con 5-cloro-2,3,3-trimetilindolenina, según métodos conocidos.

EJEMPLO 2

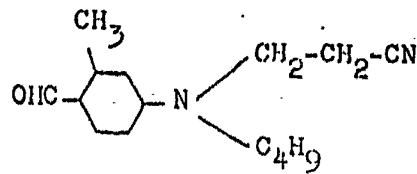
Sustituyendo el aldehído en el ejemplo 1 por la cantidad equivalente de un aldehído de fórmula



387222



- 12 -



y por lo demás se procede según las indicaciones de éste ejemplo, se obtiene un colorante similar de bueno que tiñe el poliacrilonitrilo, asimismo en tonalidades roja tirando a azul, con buenos solideces.

5.

PROCESO DE TENIDO

20 partes del colorante del ejemplo 1, se mezclen con 80 partes de dextrina en un molino de bolas durante 48 horas. 1 parte del preparado así obtenido se amese con 1 parte de ácido acético al 40 %, la pasta se recubre, agitando continuamente con 400 partes de agua destilada de 60° y se hierve brevemente. Se diluye con 7600 partes de agua destilada, se agregan 2 partes de ácido acético glacial y a 60° se introducen 100 partes de material textil de poliacrilonitrilo en el baño de teñido. El material se trató previamente durante 10 a 15 minutos a 60° en un baño de 8000 partes de agua y 2 partes de ácido acético glacial. Se calienta ahora en el plazo de 30 minutos a 100°, se hierve durante 1 hora y se en-

10.

15.

387222

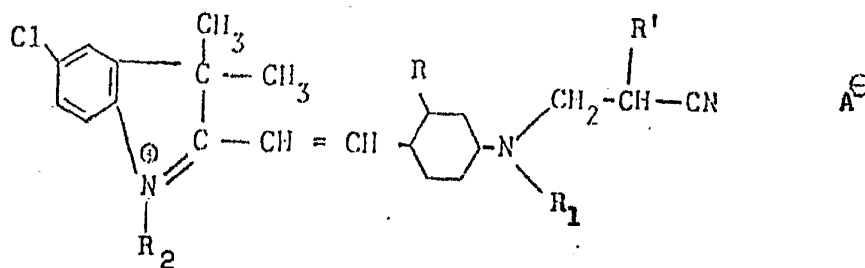
- 13 -



juice .

Se obtiene un tñido rojo, tirando a azul, homogéneo con buenas solidez a la luz y buenas solidez al mojado.

5. En la tabla siguiente se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes. Estos se pueden obtener según las indicaciones en el ejemplo 1 y corresponden a la fórmula



10. en la que R, R₁, R₂, R' tienen los significados indicados en la tabla. Como anión A[⊖] entren en consideración los mencionados en la descripción.

387222



- 14 -

T A B L A

Ejemplo Nr.	R	R ₁	R ₂	R'	Tonalidad de teñido sobre poliacrilonitrilo
3	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-CH ₃	H	rojo tirando a azul
4	"	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	"	H	"
5	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₃	H	"
6	"	-C ₃ H ₇	"	H	"
7	"	-C ₄ H ₉	"	H	"
8	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	"
9	"	-C ₄ H ₉	"	H	"
10	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	"
11	"	-C ₂ H ₄ Cl	-CH ₃	H	"
12	-C ₂ H ₅	"	"	H	"
13	-CH ₃	"	-C ₂ H ₅	H	"

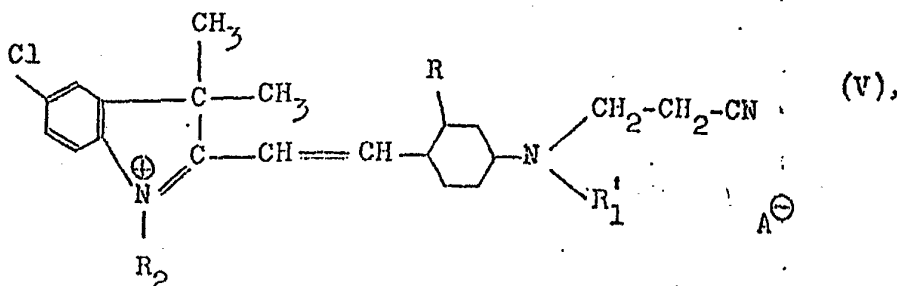
387222

- 15 -



N O T A

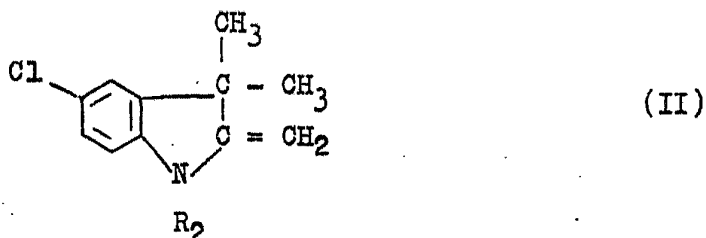
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones o mejoras de realización, en cuando no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Suiza con el nº y fecha siguiente: 514/70 de 15 de enero de 1.970, acogiéndose 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 una Patente de Invención por 20 años sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES ESTIRILICOS BASICOS; caracterizándose por lo siguiente:
10. 15. 1.- Procedimiento para la obtención de colorantes estirílicos básicos, exentos de radicales sulfónicos, de fórmula





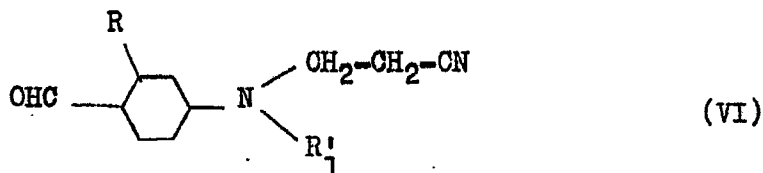
en la que R significa un resto alquilo de bajo peso molecular, que puede estar sustituido, R'₁ significa un resto alquilo, de cadena tanto recta cuanto ramificada, en caso dado sustituido por halógeno, al menos con dos átomos de carbono, R₂ significa tanto metilo cuanto etilo y A[⊖] un anión, caracterizado porque un compuesto de fórmula

5.



se hace reaccionar con un compuesto de fórmula

15.



bajo el empleo de un ácido de fórmula

20.



25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en los colorantes de fórmula V el anión A[⊖] se sustituye por otro anión.

387222

-9



- 17 -

3.- Procedimiento para la obtención de colorantes estirílicos básicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

-9 JUN. 1973

Madrid,

SANDOZ A.G.-

J. GOMEZ ACEBO Y MOUET
c/ E. Gómez Acebo y Mouet