

405295

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 902-Sp.



Int. Cl.^a C09B

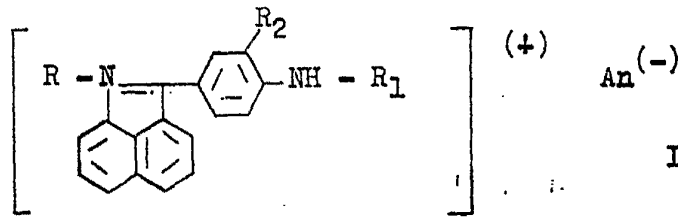
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES CATIONICOS.-

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar nuevos colorantes catiónicos de fórmula general



5.

en la que R significa un resto alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo, o un resto alquileno enlazado con el anillo naftalénico en la posición β, R₁ significa un resto alquilo, cicloalquilo o aralquilo y donde R₁ significa un resto alquilo ramificado, un resto alquilo sustituido por restos no-iónicos, un

10.

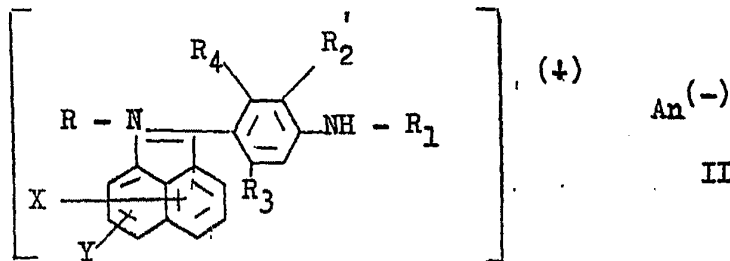
resto ciclohexilo, bencilo o feniletilo, cuando R₂ significa hidrógeno; R₂ significa hidrógeno, un resto alquilo, aralquilo, alcoxi, aralcoxi, hidroxilo, amino o acilamino y An⁽⁻⁾ significa un anión y donde los restos cíclicos y acíclicos pueden

15.

contener sustituyentes no iónicos, y donde con los anillos pueden estar anillados otros anillos carbocíclicos o heterocíclicos, en caso dado no iónicos, sustituidos; útiles para el teñido, estampación y teñido en masa de materiales naturales y sintéticos.

20.

Colorantes preferentes corresponden a la fórmula general



25.

en la que R significa un resto alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo o un resto alquileno enlazado con el anillo naftalénico en la posición β, R₁ significa un resto alquilo, cicloal-

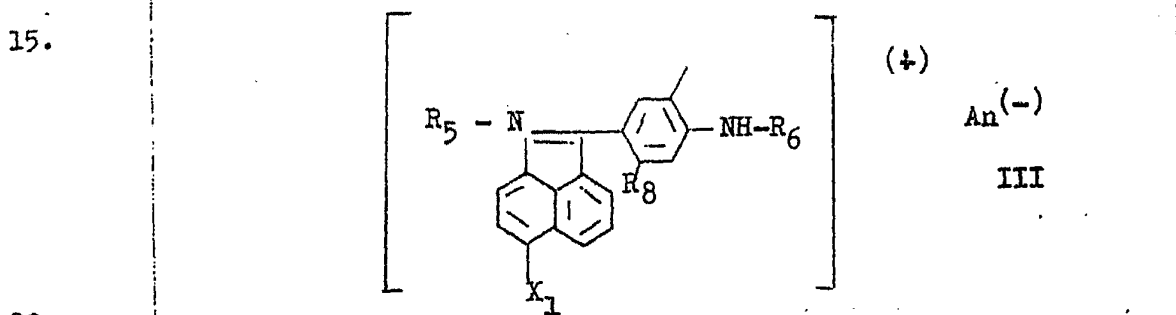
30.

lénico en la posición β, R₁ significa un resto alquilo, cicloal-



quilo o aralquilo, R₂ significa un resto alquilo, aralquilo, alcoxi, aralcoxi, hidroxilo, amino o acilamino, R₃ significa hidrógeno, halógeno, un resto alquilo, alcoxi, hidroxilo, amino o acilamino, R₄ significa hidrógeno, halógeno, un resto alquilo, alcoxi, hidroxilo, amino o acilamino, X significa hidrógeno, halógeno, un grupo hidroxilo, alcoxi, alquilo, amino, acilamino, amidosulfonilo, nitrilo, amidocarbonilo o alcóxicarbonilo, Y significa hidrógeno, halógeno, un grupo hidroxilo, alcoxi, alquilo, amino, acilamino, amidosulfonilo, nitrilo, amidocarbonilo o alcóxicarbonilo, An⁽⁻⁾ significa un anión y donde los restos R, R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden contener sustituyentes no iónicos.

Tienen especial preferencia los colorantes de fórmula



20. en la que R₅ significa un resto alquilo con máximo 6 átomos de carbono, R₆ significa un resto alquilo con máximo 6 átomos de carbono o un resto bencilo, R₇ significa un resto alquilo o alcoxi con un máximo de 4 átomos de carbono, R₈ significa hidrógeno, un resto alquilo o alcoxi con un máximo de 4 átomos de carbono, X₁ significa hidrógeno, cloro o bromo y An⁽⁻⁾ significa un anión, y donde los restos R₅, R₆, R₇ y R₈ pueden contener sustituyentes no-iónicos.

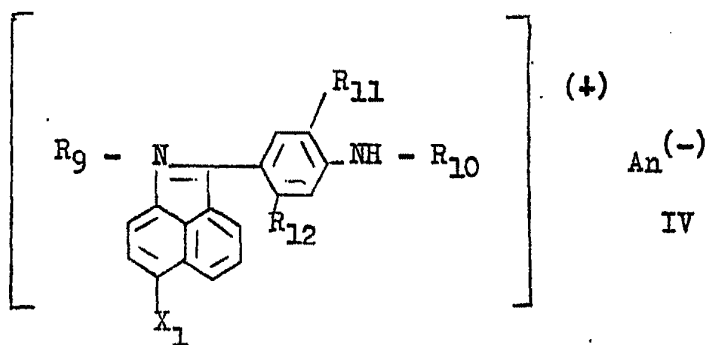
30. Se destacan especialmente los colorantes de fórmula III, en la que R₇ y R₈, independientes entre si, significan un



resto alcoxi con un máximo de 4 átomos de carbono.

De estos colorantes preferentes son los más valiosos aquellos de fórmula

5.



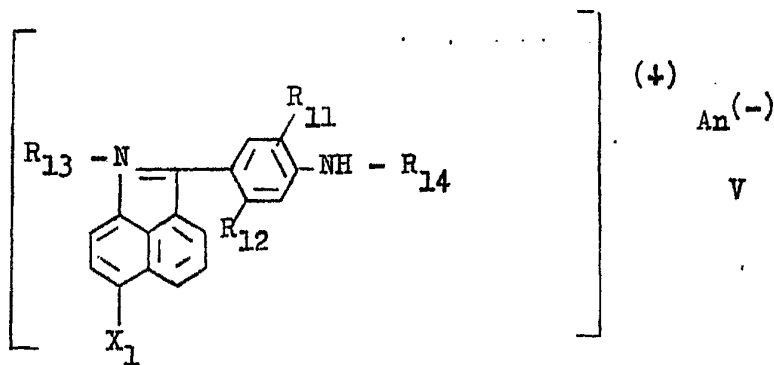
10.

en la que R₉ significa un grupo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, β-cianetilo, ó β-cloroetilo, R₁₀ significa un grupo metilo, etilo, n- e iso-propilo, n- y iso-butilo, n- e iso-amino, β-cianetilo, γ-cianpropilo, β-cloroetilo, β-hidroxicarboniletilo, β-amidocarboniletilo, bencilo, 4-metilbencilo, 4-clorobencilo o 4-alcoxi inferior-bencilo, R₁₁ significa un grupo metilo, etilo, metoxi o etoxi, R₁₂ significa hidrógeno, un grupo metilo, etilo, metoxi o etoxi, X₁ significa hidrógeno, cloro o bromo y An⁽⁻⁾ representa un anión.

20.

Como especialmente valiosos se destacan además los colorantes de fórmulas

25.



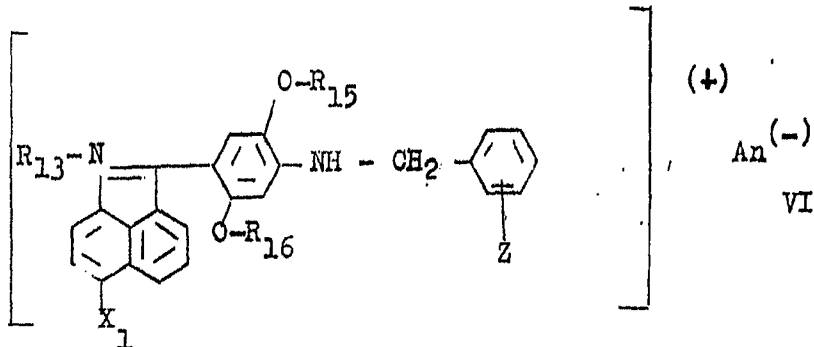
30.

en la que R₁₁ significa un grupo metilo, etilo, metoxi o etoxi,



R_{12} significa hidrógeno, un grupo metilo, etilo, metoxi o etoxi,
 R_{13} significa un grupo metilo o etilo, R_{14} significa un grupo
 etilo, β -cianetilo o β -cloroetilo, X_1 significa hidrógeno, clo-
 ro o bromo y $An^{(-)}$ representa un anión, y

5.



10.

en la que R_{13} significa un grupo metilo o etilo, R_{15} un grupo
 metilo o etilo, R_{16} significa un grupo metilo o etilo, X_1 sig-
 nifica hidrógeno, cloro o bromo, Z significa hidrógeno, cloro,
 un grupo metilo, metoxi o etoxi y $An^{(-)}$ significa un anión.

15.

De los colorantes de fórmulas I y IV son a su vez
 de destacar especialmente aquellos en los cuales el resto R_1
 o bien R_5 o bien R_{10} significa un grupo β -cianetilo, β -cloroet-
 tilo ó bencilo.

20.

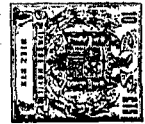
Sustituyentes no iónicos, en el sentido de la presen-
 te invención, son los sustituyentes no disociadores usuales en
 la química de los colorantes, tales como flúor, cloro, bromo;
 grupos alquilo, especialmente los restos alquilo de cadena rec-
 ta o ramificada con 1 - 6 átomos de carbono; restos aralquilo,
 restos alquenoilo, restos arilo, restos alcoxi, especialmente
 restos alcoxi con 1 - 4 átomos de carbon; restos aralcoxi; res-
 tos ariloxi; restos alquiltio, preferentemente restos alquiltio
 con 1 - 3 átomos de carbono; restos aralquiltio; restos aril-
 tío; nitro; ciano; alcoxicarbonilo, preferentemente aquellos
 con un resto alcoxi con 1 - 4 átomos de carbono; el resto for-

25.

30.



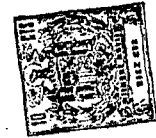
- milo; restos alquilcarbonilo, especialmente aquellos con un grupo alquilo con 1 - 4 átomos de carbono; arilcarbonilo; restos aralquilcarbonilo; restos alcoxicarbonilo, preferentemente con un grupo alquilo con 1 - 4 átomos de carbono; restos alquil-
5. carboniloamino, preferentemente con un grupo alquilo con 1 - 4 átomos de carbono; restos arilcarbonilamino; restos alquilsulfonilamino, preferentemente con un grupo alquilo con 1 - 3 átomos de carbono; grupos arilsulfonilamino, ureido; N-aril- o N-alquilureido, ariloxicarbonilamino, alquiloxicarbonilamino; carbamoilo;
10. N-alquil-carbamoilo; N,N-dialquilcarbamoilo; N-alquil-N-aril-carbamoilo; sulfamoilo; N-alquilsulfamoilo; N,N-dialquilsulfamoilo, encontrándose en los restos alquilo mencionados preferentemente 1 - 4 átomos de carbono; grupos carboxilato de alquilo, carboxilato de arilo, sulfato de alquilo y sulfato de arilo.
15. Bajo un resto alquilo se entiende un resto alifático, ramificado o sin ramificar, saturado ó insaturado, con 1 - 6 átomos de carbono, que puede contener sustituyentes no iónicos, por ejemplo, el resto metilo, etilo, n- e iso-propilo, n-, iso- y terc.butilo y los diferentes restos de pentilo y hexilo isó-
20. meros, así como el resto vinilo, alilo o propenilo.
- Como restos aniónicos $An^{(-)}$ entran en consideración para los colorantes catiónicos los aniones orgánicos e inorgánicos usuales.
- Aniones inorgánicos son, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, perclorato, hidroxilo, restos de ácidos que contienen azufre, tales como hidrógeno sulfato, sulfato, disulfato y aminosulfato; restos de ácidos nitrógeno-oxígeno, tales como nitrato; restos de ácidos de oxígeno del fósforo, tales como dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato, fosfato y
25. metafosfato; restos del ácido carbónico, tales como hidrogeno-
- 30.



405295

- carbonato y carbonato; ulteriores aniones de los oxi-ácidos y ácidos complejos, tales como metosulfato, etosulfato, hexafluorsilicato, cianato, tiocianato, hexacianoferrato-(II), hexacianoferrato-(II), tri- y tetraclorocincato, tri- y tetrabromocincato, estannato, borato, divanadato, tetravanadato, molibdato, tungstanato, cromato, bicromato y tetrafluorborato, así como los aniones de ésteres del ácido bórico, tales como del éster glicerínico del ácido bórico y de ésteres del ácido fosfórico, tal como el metilfosfato.
- 5.
10. Aniones orgánicos son, por ejemplo, aniones de ácidos carboxílicos y sulfónicos saturados o insaturados, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos, tales como los restos del ácido acético, cloroacético, cianacético, hidroxiacético, aminoacético, metilaminoacético, aminoetil-sulfónico,
15. metilaminoetil-sulfónico, propiónico, n-butírico, i-butírico, 2-metilbutírico, 2-etil-butírico, dicloroacético, tricloroacético, trifluoroacético, 2-cloropropiónico, 3-cloropropiónico, 2-clorobutírico, 2-hidroxipropiónico, 3-hidroxipropiónico, 0-etilglicólico, tioglicólico, glicerínico, málico, dodeciltetraetilenglicoléterpropiónico, 3-(noniloxi)-propiónico, 3-(isotrideciloxi)-propiónico, 3-(isotrideciloxi)-di-etilenglicoleterpropiónico, eterpropiónico de la mezcla de alcoholes con 6 a 10 átomos de carbono, tioacetato, 6-benzoilamino-2-clorocapróico, nonilfenoltetraetilenglicoleter-propiónico, nonilfenoldi-etilenglicoleter-propiónico,
20. fenoxiacetato, nonilfenoxiacetato, n-valeriánico, i-valeriánico, 2,2,2,-trimetilacético, n-caprónico, 2-etil-n-caprónico, estearínico, oléico, ricinólico, palmitínico, n-pelargónico, laurínico, una mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos con 9 a 11
25. átomos de carbono (Versatic-Säure 911 de SHELL), de una mezcla
- 30.

405295



- de ácidos carboxílicos alifáticos con 15 a 19 átomos de carbono (Versatic-Säure 1519 de SHELL), destilado previo del ácido graso de coco, del undecancarboxílico, n-tridecancarboxílico y de una mezcla de ácido graso de coco; el ácido acrílico, metacrílico, crotonico, propargílico, oxálico, malónico, succinico, glutárico, adípico, pimelico, subévico, azelaico, de la mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetiladípico, sebácico, isosebácico (mezcla de isómeros), cítrico, glioxílico, dimetiléter- α, α' -dicarboxílico, metilen-bis-tioglicólico, dimetilsulfo- α, α' -dicarboxílico, 2,2'-ditio-di-n-propiónico, fumárico, maléico, itacóico, etilen-bis-iminoacético, nitrilsulfónico, metansulfónico, etansulfónico, clorometansulfónico, 2-cloroetansulfónico y 2-hidroxietansulfónico, mersolato, es decir ácido para-
5. rafinsulfónico C₈-C₁₅ obtenido por clorosulfonación de aceite de parafina.
- 10.
- 15.

- Aniones adecuados de ácidos carboxílicos cicloalifáticos, son, por ejemplo, los aniones del ácido ciclohexancarboxílico, ciclohexen-3-carboxílico y los aniones de los ácidos monocarboxílicos aralifáticos, por ejemplo, los aniones del ácido fenilacético, 4-metilfenilacético y ácido mandélico.
- 20.

- Aniones adecuados de ácidos carboxílicos aromáticos son, por ejemplo, los aniones del ácido benzóico, 2-metilbenzóico, 3-metilbenzóico, 4-metilbenzóico, 4-terc.-butilbenzóico, 2-bromobenzóico, 2-clorobenzóico, 3-clorobenzóico, 4-clorobenzóico, 2,4-diclorobenzóico, 2,5-diclorobenzóico, 2-nitrobenzóico, 3-nitrobenzóico, 4-nitrobenzóico, 2-cloro-4-nitrobenzóico, 6-cloro-3-nitrobenzóico, 2,4-dinitrobenzóico, 3,4-dinitrobenzóico, 3,5-dinitrobenzóico, 2-hidroxibenzóico, 3-hidroxibenzóico, 4-hidroxibenzóico, 2-mercaptobenzóico, 4-nitro-3-metilbenzóico,
- 25.
30. 4-aminobenzóico, 5-nitro-2-hidroxibenzóico, 3-nitro-2-hidroxibenzóico,



5. benzóico, 4-metoxibenzóico, 3-nitro-4-metoxibenzóico, 4-cloro-3-hidroxibenzóico, 3-cloro-4-hidroxibenzóico, 5-cloro-2-hidroxil-3-metilbenzóico, 4-etilmercapto-2-clorobenzóico, 2-hidroxi-3-metilbenzóico, 6-hidroxi-3-metilbenzóico, 2-hidroxi-4-metilbenzóico, 6-hidroxi-2,4-dimetilbenzóico, 6-hidroxi-3-terc.-butilbenzóico, ácido ftálico, tetracloroftálico, 4-hidroxiftálico, 4-metoxiftálico, isoftálico, 4-cloroisoftálico, 5-nitro-isoftálico, tereftálico, nitrotereftálico y difenilcarboxílico-(3,4), o-vanilínico, 3-sulfobenzóico, benzóltetracarboxílico-(1,2,4,5),
10. naftalintetracarboxílico-(1,4,5,8), bifenilcarboxílico-(4), ácido abietínico, ácido ftálico de mono-n-butilo, monometilo de tereftalato, 3-hidroxi-5,6,7,8-tetrahidronaftalincarboxílico-(2), 2-hidroxinaftóico-(1) y antraquinoncarboxílico-(2).

15. Como aniones de ácidos carboxílicos heterocíclicos son adecuados, por ejemplo, los aniones del ácido piromucóico, dehidromucóico, indolil-(3)-acético.

20. Aniones adecuados de ácidos sulfónicos aromáticos son, por ejemplo, los aniones del ácido bencenosulfónico, bencenodisulfónico-(1,3), 4-clorobencenosulfónico, 3-nitrobencenosulfónico, 6-cloro-3-nitrobencenosulfónico, toluensulfónico-(4), toluensulfónico-(2), toluen-(*o*)-sulfónico, 2-clorotoluensulfónico-(4), 1-hidroxibencenosulfónico, n-dodecibencenosulfónico, 1,2,3,4-tetrahidronaftalinsulfónico-(6), naftalinsulfónico-(1), naftalindisulfónico-(1,4) ó -(1,5), naftalintrisulfónico-(1,3,5), naftol-(1)-sulfónico-(2), 5-nitronaftalinsulfónico-(2), 8-aminonaftalinsulfónico-(1), estilbendisulfónico-(2,2') y bifenilsulfónico-(2).
- 25.

30. Un anión adecuado de ácido heterocíclico es, por ejemplo, el ácido del ácido quinolinsulfónico-(5).

- Además entran en consideración los aniones de los

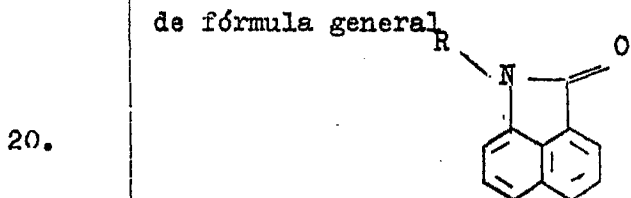
405295



ácidos arilsulfínicos, arilfosfónicos y arilfosfonosos, tales como el ácido bencenosulfínico y bencenofosfónico.

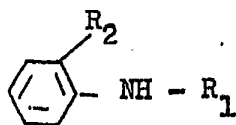
5. Se da preferencia a los aniones incoloros. Para el teñido desde medio acuoso tienen preferencia aquellos aniones que no influncian demasiado la solubilidad en agua del colorante. Para el teñido a partir de disolventes orgánicos se dá frecuentemente preferencia a aquellos aniones que fomentan la solubilidad del colorante en disolventes orgánicos, o que como mínimo no la influncien desfavorablemente.

10. El anión está por lo general dado por el procedimiento de obtención y la purificación en caso dado efectuada en el colorante en bruto. Por lo general se presentan los colorantes como haluros (especialmente como cloruros o bromuros) o como metosulfatos, etosulfatos, sulfatos, benceno o toluenosulfonatos o como acetatos. Los aniones se pueden intercambiar en forma conocida por otros aniones. Los colorantes de fórmula general (I) se pueden obtener por condensación de un compuesto de fórmula general



VII

25. en la que R tiene el significado indicado en la fórmula (I) y donde R y/o el anillo naftaleno pueden contener sustituyentes no-iónicos, con una amina aromática de fórmula general



VIII

30. en la que R₁ y R₂ tienen el significado indicado en la fórmula

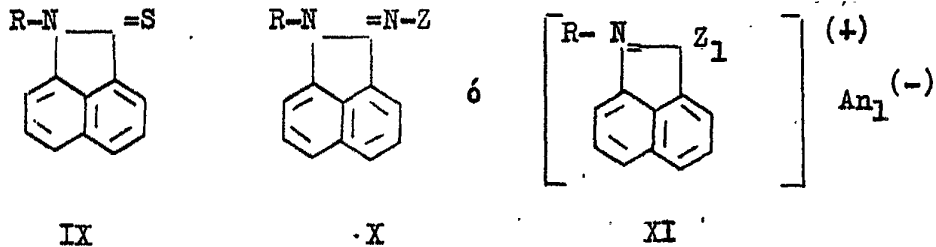


(I) y donde R₁ y R₂ y el anillo bencénico pueden contener sustituyentes no-iónicos, en forma en si conocido, bajo actuación de un agente de condensación o mezcla de agentes de condensación suministradores de un anión An⁽⁻⁾.

- 5. Como agentes de condensación son adecuados, por ejemplo, el oxicloriguro de fósforo, tricloruro de fósforo, pentacloriguro de fósforo, tetracloriguro de estaño, tetracloriguro de titanio y fosgeno, con o sin adición de cloriguro de aluminio, pentóxido de fósforo, cloriguro de zinc y fluoro de boro,. La condensación se puede efectuar en presencia o bajo ausencia de disluyentes inertes, tales como cloriguro y diclorofenol, tolueno y xileno, a temperaturas entre unos 50 y 150°C.

Una variante del procedimiento consiste en emplear, en lugar de una naftolactama-(1,8) de fórmula (VII), un compuesto funcionalmente equivalente de fórmula general

15.



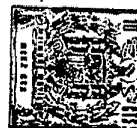
20.

En las fórmulas (IX), (X), y (XI) tiene R el significado ya indicado, Z significa un resto arbitrario, Z₁ significa un resto aniómicamente disociable, por ejemplo un grupo alquilmerscapto o un átomo de cloro y An₁⁽⁻⁾ es un anión.

25.

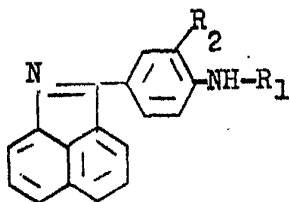
Otra variante consiste en emplear, en lugar de la amina secundaria (VIII), un compuesto que bajo las condiciones de condensación se transforma en una amina de éstas o pueda formar un colorante que, ulteriormente, se pueda transformar

30.



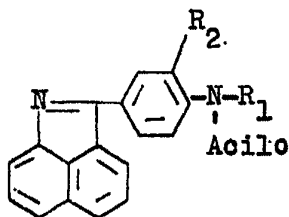
5. en un colorante de fórmula (I). Tales compuestos son, por ejemplo, los derivados acílicos de las aminas (VIII) que reaccionan bajo disociación hidrolítica del resto acilo, o los derivados de las aminas (VIII) que contienen en el átomo de nitrógeno otros grupos protectores, que se retiran en forma en sí conocida, por ejemplo, los grupos protectores conocidos en la síntesis de los péptidos.

10. Otro procedimiento para la obtención de los nuevos colorantes se caracteriza porque un compuesto de fórmula general



XII

15. en la que R₁ y R₂ tienen el significado indicado en la fórmula (I) y donde los restos cíclicos y acílicos pueden contener sustituyentes no-iónicos, y donde con los anillos pueden estar anillados otros anillos carbocíclicos o heterocíclicos, en caso dado no-iónicamente sustituidos, o un derivado acilo de fórmula general



XIIIa

25. en un disolvente adecuado, tal como benceno, tolueno, xileno, cloro- o diclorobenceno, nitrobenceno, dioxano, cloroformo, dimetilformamida, y N-metilpirrolidona, se trata con un agente

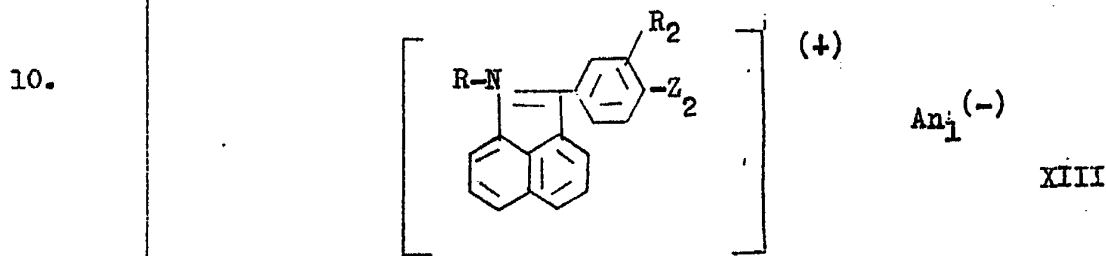
30.



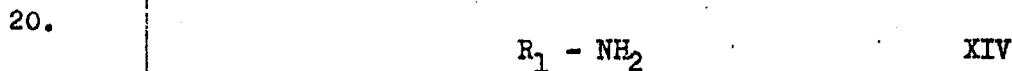
alquilador, tal como sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, toluenosulfonato de metilo, etilo, n-propilo, β -cloroetilo o β -cianetilo, β -bromopropionitrilo, bromuro alílico, cloruro β -dimetilaminoetílico o β -cloro-etilmetiléter y, en caso da-

5. do, a continuación se retira el resto acilo por hidrólisis.

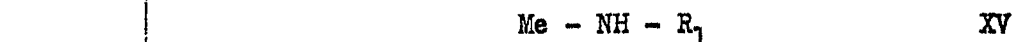
Otro procedimiento para la obtención de los colorantes de la presente invención se caracteriza porque compuestos de fórmula general



15. en la que R y R_2 tienen el significado ya indicado, Z_2 significa un resto anionicamente dissociable, preferentemente un átomo de halógeno, y An_1 es un anión, se condensa con aminas de fórmula general



o con amidas derivadas de la misma, de fórmula general



en la que Me significa un equivalente de un metal electro-positivo, tal como litio, sodio, potasio, calcio, bario o aluminio.

Los compuestos de fórmula XIII se obtienen según el procedimiento de la publicación de la solicitud de patente alemana 1.445.730 (ejemplo 1).

30. Productos de partida de fórmula (VII) adecuados son,

405295



por ejemplo: N-metil-, N-etil-, N-iso-propil-, N-n-propil-, N-iso-butil-, N-2-butil-, N-iso-amil-, N-n-hexil-, N-ciclohexil-, N-2-trimetilen-, N-bencil-, N- β -feniletil-, N- γ -fenilpropil-, N-fenil-, N-4'-metilfenil-, N-4'-metilbencil-, N- β -cianetil-, N- β -cloroetil-, N- β -metoxietil-, N- β -hidroxicarboniletil-, N-etoxicarbonilmetil- y N-alilnafto-lactama-(1,8), sus derivados sustituidos en el anillo naftalénico en la posición p con relación al nitrógeno de monoclora y monobromo, la 4-metoxi-, 4-metilsulfonilamino-, 4-aminosulfonil-, 4-dimetilamidósulfonil-, 4-ciano-, 4-metilmercapto-N-etil-naftolactama-(1,8), la 4,5-dicloro-N-metil-naftolactama-(1,8), la 2,4-dibromo-N-etil- y N-n-butil-naftolactama-(1,8), la 6-metilamino-N-metilnaftolactama-(1,8) y 2-etil-N-metil-naftolactama-(1,8).

Aminas aromáticas de fórmula (VIII) adecuadas son, por ejemplo, las N-alquilanilinas tales como metil-, etil-, n- e iso-propil-, n-, iso- y terc.butil-, n- e iso-amil-, n-hexil- y -neo-pentil-anilina, N-ciclohexilanilina, N-2'-metil-ciclohexilanilina, N-bencil-anilina, N-4'-metil-, N-4'-metoxi-, N-4'-etoxi-, N-3',4'-dicloro-, n-3',4'-dimetoxi-, N-2',4'-dimetoxi-, N-2'-metil- y N-3'-metilbencilanilina, N- β -feniletil- y N- γ -fenilpropil-anilina, N- β -cianetil-, N- β -cloroetil-, N- β -amidocarboniletil-, N- β -metoxicarboniloxietil-, N- β -etoxicarboniletil- y N- β -dimetilaminoetil-anilina, N-metil-, N-etil-, N-iso-propil- y N-n-butil-o-toluidina, -o-etilanilina, -o-anisidina y -o-fenetidina, N-bencil- y N-2'-metilbencil-anilina, -o-metilanilina, -o-cloroanilina y -o-hidroxi-anilina, N-alil-, N-n-butil-, N- β -cloroetil- y N- γ -hidroxipropil-hidroquinon-dimetil- y -dietiléter, N-etil-p-xilidina, 3-cloro-, 3-metoxi-, 3-metil-, 3-hidroxi- y 3-metoxicarbonilamino-N-iso-butil-anilina, N-metil-, N-etil-, N- β -cianetil- y N- β -hidro-



xietil-2-metoxi-5-metil-anilina, 2-etilamino-difenilmetano y 2-benciloxi-N-etil-anilina.

5. Los nuevos colorantes son adecuados para teñir, estampar y teñir masa de materiales que se componen totalmente preferentemente de nitrilos insaturados polimerizados, tales como acrilonitrilo o cianuro de vinilideno o poliésteres modificados ácidos o poliamidas modificadas ácidos. Son además adecuados para las demás aplicaciones de colorantes catiónicos tal como el teñido y estampado de acetato de celulosa, coco, yute, sisal y seda, de algodón tanidado y papel, para la obtención de pastas para bolígrafos y colores de estampillas y para ser empleado en la estampación con goma.
10. Los tejidos y las estampaciones sobre los materiales mencionados en primer lugar, especialmente sobre poliacrilonitrilo, se caracterizan por su elevado nivel de solidez, ante todo por una solidez muy buena a la luz, al mojado a la abrasión al decapado, al sublimado y al sudor. Una ventaja especial de los nuevos colorantes es su solubilidad extraordinariamente alta en agua y disolventes orgánicos polares; de esta manera es posible la obtención de soluciones estables altamente concentradas. Los colorantes se caracterizan además por su capacidad de penetración extraordinariamente homogénea que permite la obtención en forma sencilla de tejidos totalmente homogéneos.
15. Los colorantes de fórmula general (III), donde R_7 y R_8 significan un resto alcoxi con un máximo de 4 átomos de carbono, se caracterizan, además, por un efecto batocrómico muy deseado. Una ventaja de estos colorantes consiste en su buen "color de noche" es decir, la tonalidad de color no se varía bajo la luz artificial en forma indeseada. Como
- 20.
- 25.
- 30.

405295



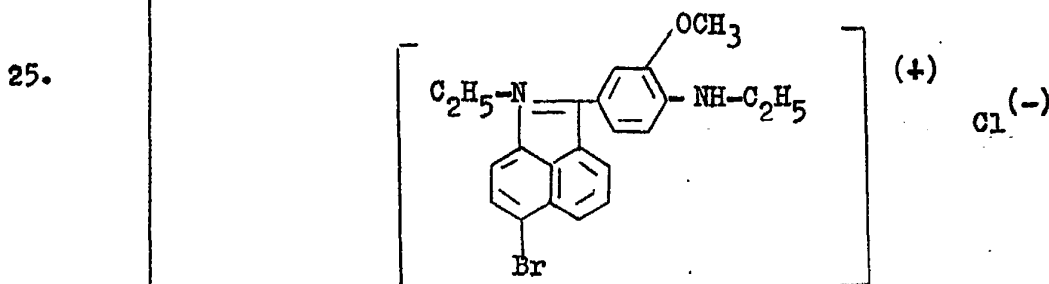
5. estos colorantes son además especialmente bien solubles y tienen una capacidad de penetración muy buena, así como un rendimiento especialmente elevado (fuerza de color), y como además son especialmente estables contra las influencias hidrolizantes, por ejemplo, contra un ajuste erróneamente falso del pH de la flota de teñido, merecen, debido a la combinación de estas valiosas propiedades, un interés técnico especial.

10. Las partes mencionadas en los ejemplos son partes en peso; las temperaturas se indican en grados centígrados:

Ejemplo 1

15. 276 partes de 4-bromo-N-etil-naftolactama se agitan con 800 partes de oxocloruro de fósforo y 150 partes de pentóxido de fósforo. A 60 a 85° se vierten 175 partes de N-etil-anisidina. La reacción es fuertemente exotérmica. La mezcla se agita durante una hora a unos 85°, se deja enfriar, el agente de condensación en exceso se descompone mediante introducción de la mezcla en 5000 - 8000 partes de agua y agitación durante varias horas. Se separa así el colorante en bruto primeramente como una resina que se purifica mediante recristalización en 5000 partes de agua bajo adición de carbón activo.

20. El colorante se precipita con sal común. Corresponde a la fórmula



30.

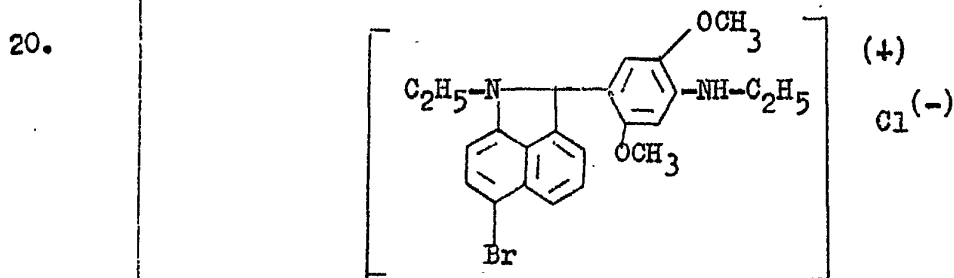


y tñe los materiales de poliacrilonitrilo, poliésteres modificados con ácidos y polímidas modificadas con ácidos, en azul de buena solidez.

- 5. Empleando en lugar del derivado de caprolactama, arriba indicado, en cada caso la cantidad equivalente de N-metil-, N-iso-propil-, N-n-propil-, N-n-butil-, N-n-amil-, N-ciclohexil- o N-β-cianetil-4-bromo- (ó -4-cloro-) -nafto-lactama-(1,8) ó N-fenil-, N-bencil- ó N-4'-metoxicarbonil-bencilnaftolactama-(1,8) se obtienen, trabajando por lo demás en forma idéntica, asimismo valiosos colorantes azules.
- 10.

Ejemplo 2

- 15. Una mezcla de 27,6 partes de 4-bromo-N-etil-nafto-lactama, 20 partes de monoetil-amino-hidroquinon-dimetiléter, 80 partes de oxicloruro de fósforo y 15 partes de pentóxido de fósforo se agita durante 45 minutos, a 80° y después se vierte en 1000 partes de agua de hielo. El producto en bruto precipitado se recristaliza en 200 partes de agua bajo adición de 5 partes de carbón activo. Se obtiene el colorante de fórmula

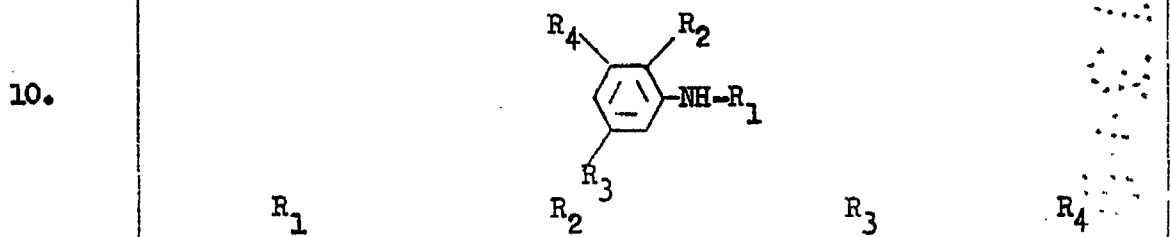


- 25. que tñe el poliacrilonitrilo con muy buenas solidez en azul tirando a verde. Empleando en lugar del derivado de nafto-lactama arriba mencionado en cada caso la cantidad equivalente de N-metil-, N-etil-, n-iso-propil-, N-n-propil-, N-n-butil-, N-β-fenetiletíl-, N-β-cloroetil-, N-2-trimetilen-,
- 30.

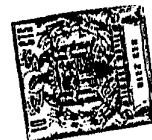


N-etoxicarbonilmetil- o N-alilnaftolactama-(1,8) se obtienen, trabajando por lo demás en igual forma, asimismo colorantes muy sólidos azules hasta tirando a verde.

5. Empleando, por otra parte, en lugar del monoetilamino-hidroquinon-dimetilfer la N-metil-, N-etil-, N-isobutil-, N-β-cloroetil- o N-β-cianetil-1-amino-naftalina o una de las aminas siguientes, en cantidad equivalente, se obtienen asimismo valiosos colorantes azules sólidos:



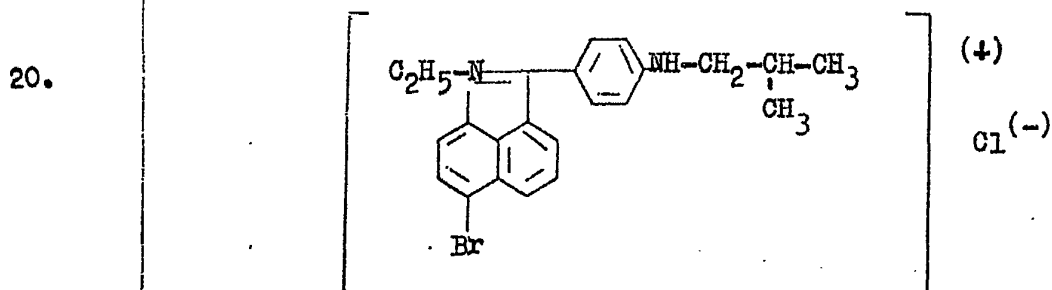
| | R_1 | R_2 | R_3 | R_4 |
|-----|-----------------------|-------------|-----------|---------------------|
| | Metilo | etoxi | etoxi | hidrógeno |
| 15. | iso-Propil | metoxi | metoxi | " |
| | n-Butilo | " | " | " |
| | n-Hexilo | " | " | " |
| | β-Clorotilo | " | " | " |
| | β-cianatilo | " | " | " |
| 20. | β-metoxicarbonilatilo | " | " | " |
| | β-fenilatilo | " | " | " |
| | Bencilo | " | " | " |
| | β-cianatilo | " | hidrógeno | " |
| | " | benciloxi | " | " |
| 25. | " | hidroxi | " | " |
| | Etilo | n-butoxi | n-Butoxi | " |
| | " | iso-propilo | hidrógeno | " |
| | " | Metilo | Metil | " |
| | " | Etilo | hidrógeno | " |
| | iso-butilo | hidrógeno | " | metoxi |
| 30. | β-cianatilo | " | " | metoxicarbonilamino |



| | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------------------|
| | β-cianatilo | hidrógeno | hidrógeno | dimetilamido-carbonilamino |
| | Ciclohexilo | " | " | Etoxicarbo-nilamino |
| 5. | Etilo | bencil | " | hidrógeno |
| | " | metoxi | cloro | " |

Ejemplo 3

10. Una mezcla de 100 partes de iso-butilanilina, 500 partes de oxloruro de fósforo, 50 partes de pentóxido de fósforo y 138 partes de N-etil-4-bromo-naftolactama-(1,8) se agita durante 15 minutos a 90 - 95°. La mezcla enfriada a unos 75° se vierte en 5000 partes de agua de hielo. Después de agitar como mínimo durante una hora se gotea, por debajo de 25°, 975 partes de lejía sódica concentrada. El colorante precipitado se libera por recristalización en agua del producto amarillo mezclado. Corresponde a la fórmula



25. y tinte los materiales de poliacrilonitrilo, poliésteres modificados con ácidos y las poliamidas modificadas con ácidos en azul-violeta sólido.

30. Empleando, en lugar de la N-etil-4-bromo-naftolactama, en cada caso la cantidad equivalente de n-2-trimetilen-



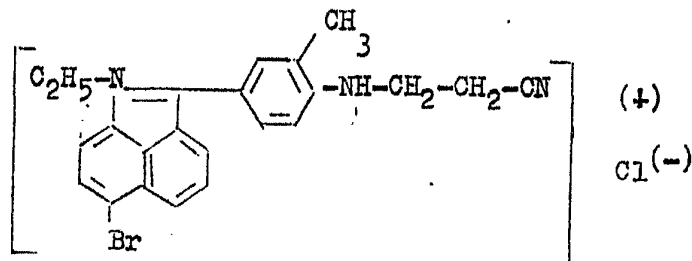
405295

bles según procedimientos conocidos.

Ejemplo 5

5. 13,8 partes de N-etil-4-bromo-naftolactama-(1,8) y 8 partes de N-β-cianetil-o-toluidina se calientan hasta reflujo con 7,5 partes de oxiclorigeno de fósforo y 22 partes de tetraclorigeno de estaño, Mediante separación por destilación de una pequeña parte de la mezcla de agente de condensación se aumenta la temperatura a 130° y se mantiene durante unos 10 minutos a unos 130°. Se deja enfriar entonces a unos 60° y se agregan 750 partes de clorigeno. Se deja hervir durante unos 10 a 20 minutos, el clorigeno enfriado se separa por decantación y el residuo que ha quedado sin disolverse en el clorigeno, se hierve varias veces en cada caso con 400 partes de agua. De los filtrados reunidos se obtiene, después de agregar solución de clorigeno de zinc, el colorante de fórmula
- 10.
- 15.

20.



25.

que tinte el poliacrilnitrilo azul-violeta sólido.

Empleando en lugar de la toluidina arriba mencionado N-β-cianetil-p-fenetidina se obtiene asimismo un colorante que tinte el poliacrilnitrilo y el poliéster modificado con ácido en azul-violeta sólido.

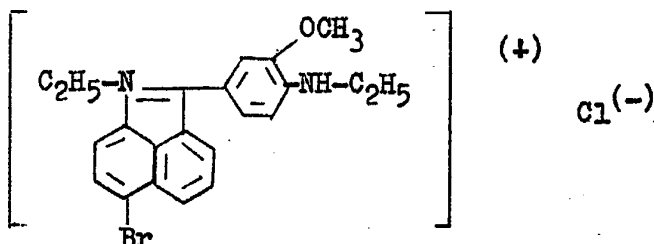
405295



Ejemplo 6

Un baño de teñido acuoso, conteniendo por litro 0,75 g de ácido acético al 30 %, 0,40 g de aceto de sodio y 0,25 g del colorante de fórmula

5.



10.

se carga a unos 45°C con una cantidad de fibras de poliacrilonitrilo correspondiente a una proporción de flota de 1:40, se calienta hasta hervir en el plazo de 20 a 30 minutos y se mantiene durante 30 a 60 minutos a esta temperatura. Después de enjuagar y secar las fibras se obtiene un teñido azul de muy buenas solidez.

15.

Ejemplo 7

Fibras de poliglicoletereftalato modificadas con ácido, del tipo DACRON 64 (DuPont), o bien tal y como están descritas en la patente belga 549.179 y en la patente US 2.893.816, se introducen en una proporción de flota de 1:40 a 20² en un baño acuoso que por litro contiene 3 g de sulfato de sodio, 0,5 a 2 g de un oleilpoliglicoléter (50 moles de óxido etilénico), 2,5 a 5 g de difenilo y 0,3 g del colorante de la fórmula del ejemplo 6, y con ácido acético se ajusta a un pH de 4,5 a 5,5. Se calienta en el plazo de 30 minutos a 98° y el baño se mantiene durante 60 minutos a esta temperatura. A continuación se enjuagan las fibras y se seca. Se obtiene un teñido azul sólido.

25.

Ejemplo 8

30.

En una copa de teñido de 500 cc de capacidad, que



- se encuentra en un baño Maria calentado, se amasan 0,75 g del colorante de la fórmula del ejemplo 6 con 20 veces su cantidad de agua caliente bajo adición de algo de ácido acético y se disuelve con agua caliente. La flota de tejido recibe aún una adición de 0,5 g del producto de reacción de 50 moles de óxido de tileno y 1 mol de alcohol oleílico y se completa con agua fría a 500 cc. El pH de la flota de tejido se ajusta con ácido acético o acetato de sodio a 4,5 a 5.
- 5.
10. En esta flota se introducen 10 g de material en piezas de poliamida, modificado ácido, y se mantiene continuamente en movimiento mientras en 15 minutos se aumenta la temperatura a 100°. A temperatura de ebullición se tinte durante 15 - 20 minutos, el material se enjuaga con agua fría y a continuación se seca, por ejemplo, planchando o en el armario secador a 60-70°. Se obtiene un material teñido de azul.
- 15.

Ejemplo 9

20. Un tejido de poliacrilonitrilo se estampa con una pasta de estampación de la siguiente composición:
- 30 partes del colorante de la fórmula del ejemplo 6
 - 50 partes de tiodietilenglicol
 - 30 partes de ciclohexanol
 - 30 partes de ácido acético al 30 %
25. 500 partes de goma de cristal
- 30 partes de solución acuosa de nitrato de zinc (d = 1,5) y 330 partes de agua.

30. La estampación obtenida se seca, se vaporiza durante 30 minutos y a continuación se enjuaga. Se obtiene un estampado azul con muy buenas propiedades de solidez.

405295

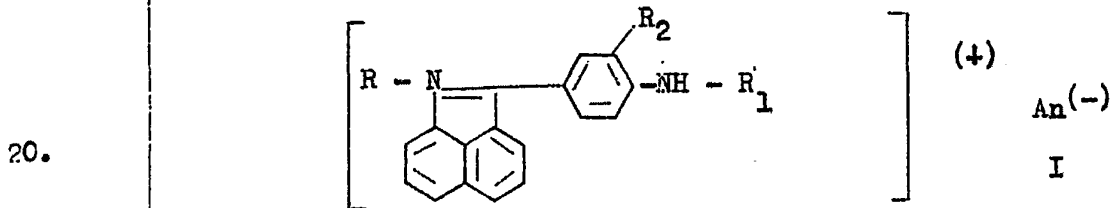


N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren

5. su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 29 de julio de 1.971, bajo el número P 21 38 029.0; 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
10. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES CATIONICOS; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la obtención de colorantes catiónicos, de fórmula general

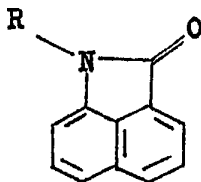


25. en la que R significa un resto alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo, o un resto alquilenno enlazado con el anillo naftalénico en la posición β, R₁ significa un resto alquilo, cicloalquilo o aralquilo y donde R₁ significa un resto alquilo ramificado, un resto alquilo sustituido por restos no-iónicos, un resto ciclohexilo, bencilo o feniletilo, cuando R₂ significa hidrógeno; R₂ significa hidrógeno, un resto alquilo, aralquilo, alcoxi, aralcoxi, hidroxilo, amino o acilamino y An⁽⁻⁾
30.



significa un anión y donde los restos cíclicos y acíclicos pueden contener sustituyentes no iónicos, y donde con los anillos pueden estar anillados otros anillos carbocíclicos o heterocíclicos, en caso dado no iónicos, sustituidos, caracterizado porque un compuesto de fórmula general

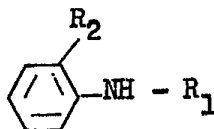
5.



10.

en la que R tiene el significado arriba indicado, se condensa con una amina, o un compuesto equivalente funcional, de fórmula general

15.



en la que R₁ y R₂ tienen el significado arriba indicado, bajo empleo de un agente de condensación o mezcla de agente de condensación suministrador de un anión An⁽⁻⁾, a temperaturas entre 50 y 150°C.

20.

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

25.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 SET. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

L. GOMEZ ACEBU Y MUÑOZ
 p. Firmados L. Góme Acebu

Handwritten initials or mark in the bottom left corner, possibly 'A.L.' or similar.