



ESPAÑA

19	ES	11 21	NUMERO <b>447822</b>	10	A1
		22	FECHA DE PRESENTACION		

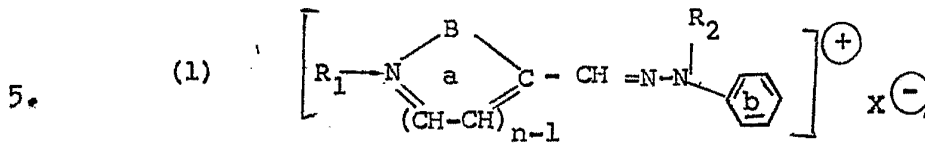
(Case 1-9885/1+2)

**PATENTE DE INVENCION**

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
6114/75 4363/75	13 Mayo 1975 7 Abril 1976	Suiza Suiza
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES CATIONICOS DE HIDRAZONA"		
71 SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Christian Frey Dr. Peter Moser		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a la preparación de colorantes de la fórmula



en la que

$R_1$  y  $R_2$  significan cada uno un radical metílico o etílico,

$\underline{n}$  significa 1 ó 2,

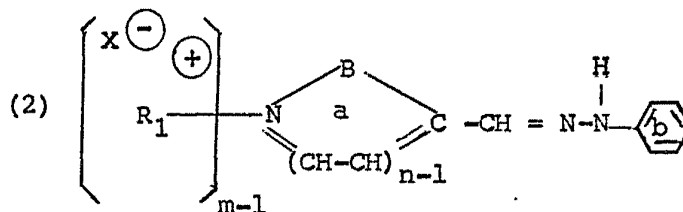
10.  $x^{\ominus}$  significa el equivalente de carga de un anión y

$B$  significa un radical divalente, el cual completa el anillo

15.  $\underline{a}$  para formar un anillo de piridinio o quinolinio insustituído o que está substituído con cloro o metilo, mientras el anillo

$\underline{b}$  está insustituído o bien lo substituyen alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo o halógeno.

20. Se ha descubierto que estos colorantes pueden prepararse tratando un compuesto de la fórmula



en la que

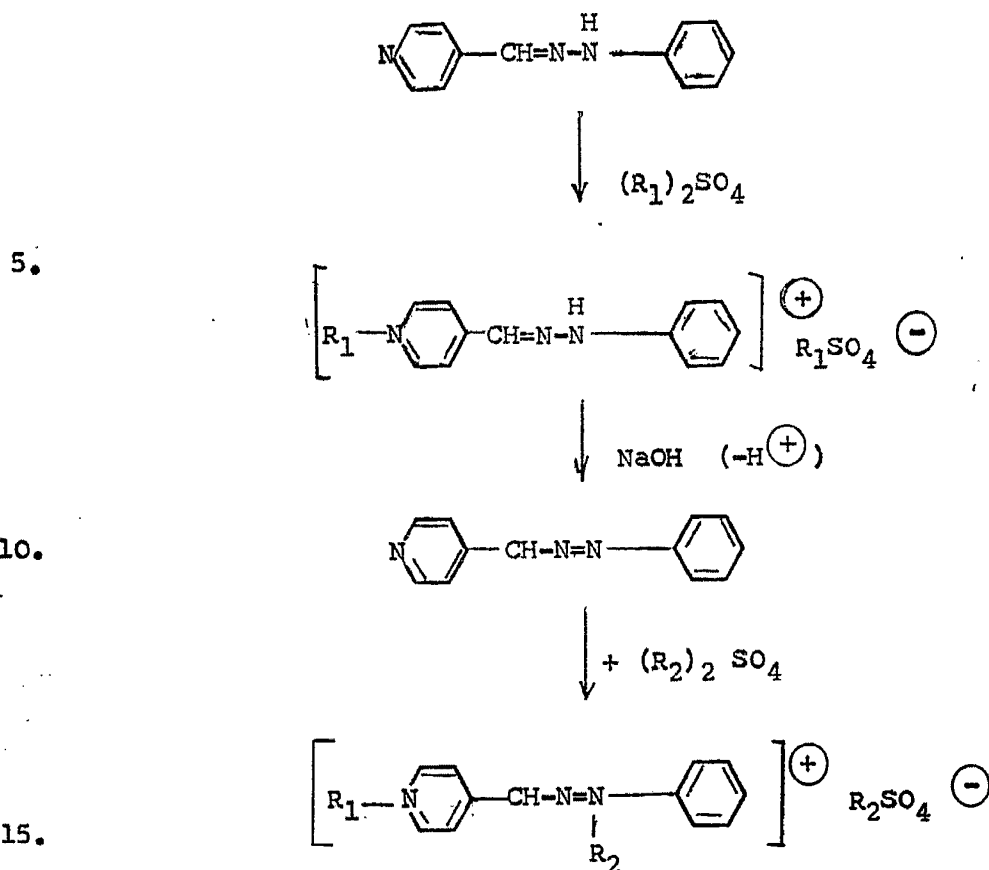


tienen el mismo significado que antes y

m es 1 ó 2,

5. en medio acuoso y con pH de 12 o superior, con sulfato de dimetilo o de dietilo, del que, cuando m es igual a 1, se emplean a lo menos 2 equivalentes.

- Asombrosamente, dado el alto pH de 12 y más requerido para la desprotonación del átomo de hidrazononitrógeno, el sulfato de dimetilo o el sulfato de dietilo reacciona con la hidrazona y no se descompone sensiblemente por la hidrólisis, lo que hace sorprendentemente posible una alquilación acuosa de los colorantes de la fórmula (2). La reacción acuosa ofrece, a diferencia de la alquilación corriente en disolventes orgánicos, las ventajas de que no se necesita ninguna regeneración de los disolventes y de que puede actuarse a temperaturas más bajas. En el caso aquí expuesto la operación acuosa de acuerdo con el invento tiene sin embargo otras ventajas todavía: Así, ya no hay necesidad de secar antes de la reacción el producto de partida de la fórmula (2), sino que puede utilizarse éste como torta de filtro húmeda o sin aislarlo siquiera. El nuevo procedimiento permite por ejemplo la alquilación por dos veces de hidrazonas a base de fenilhidracinas y piridinaldehídos o quinolinaldehídos en un proceso de crisol único, sin aislamiento de producto intermedio; por ejemplo, según el esquema
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



20. Por el método conforme a este invento pueden alquilarse, por ejemplo, las hidrazonas a base de fenilhidracina, metoxi-, cloro- o bromo-fenilhidracina y piridin-4-aldehído, piridin-2-aldehído o quinolin-4-aldehído en solución acuosa, tanto en el nitrógeno heterocíclico como en el hidrazononitrógeno.

25. La alquilación en el átomo de nitrógeno heterocíclico se realiza, o bien en medio débilmente alcalino de pH 4 a 8, por ejemplo en presencia de bicar-

bonatos o carbonatos alcalinos o alcalinotérreos o de óxidos o hidróxidos alcalinotérreos, de preferencia a temperaturas de 15 a 40° C, o bien en las mismas condiciones que la alquilación en el hidrazononitrógeno.

5. Para la alquilación en el hidrazononitrógeno se prefiere un pH de 12 a 13. Este se ajusta convenientemente por adición de lejía concentrada de sosa cáustica. Se actúa a temperaturas por debajo de 30° C, preferentemente de 0 a 22° C.

10. El nuevo procedimiento es ventajoso en el aspecto económico, porque no se necesitan disolventes, ni para la alquilación en el piridinonitrógeno, ni para la alquilación en el hidrazononitrógeno.

15. Además, puede actuarse en concentraciones altas. La relación ponderal de colorante a agua se halla ordinariamente entre 1:30 y 1:3.

20. La cuaternización se desarrolla a temperaturas relativamente bajas y es por lo tanto más conservadora que una cuaternización que se realice, por ejemplo, en clorobenceno, la cual se desarrolla de ordinario a temperaturas alrededor de 100° C.

25. Una ventaja especial del procedimiento radica también en que pueden emplearse productos de partida fácilmente asequibles. Los colorantes de hidrazona de la fórmula (1) son actualmente obtenibles de manera sencilla partiendo de fenilhidracinas primarias. Ya no es pues necesario utilizar las caras metil- o etil-fenilhidracinas.

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso, mientras no se haga constar otra cosa. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

5.

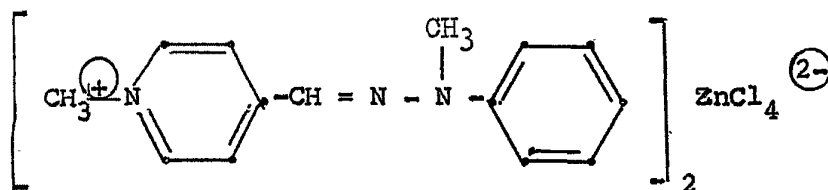
Ejemplo 1

10.

15.

Se suspenden en 250 partes de agua 19,7 partes del producto de condensación de piridin-4-aldehído y fenilhidracina. Después de añadir 2,0 partes de óxido de magnesio, se instilan a 25-30° y agitando 25,2 partes de sulfato de dimetilo. Se deja proseguir la agitación por 2 horas, se filtra la solución del colorante que resulta, se enfria el filtrado hasta 0° y se añaden 10,0 partes de sulfato de dimetilo y luego 40,0 partes de lejía de sosa cáustica al 30 %. Se deja la mezcla reaccional en agitación durante una hora mientras se mantiene la temperatura interna por debajo de 20° mediante adición de hielo. Luego se ajusta el pH a 4-5 por medio de ácido clorhídrico concentrado y se precipita el colorante de la fórmula

20.

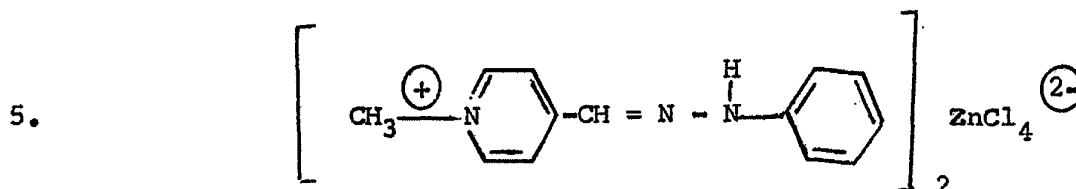


25.

por adición a gotas de 13,0 partes de solución de cloruro de zinc al 50%. El colorante tñe los materiales de poli-acrilonitrilo en tonos amarillos.

Ejemplo 2

Se remueven en 300 partes de una mezcla de agua y hielo 180 partes del compuesto húmedo de la fórmula



10. Se añaden 86,3 partes de sulfato de dimetilo y luego, en el curso de unos 15 minutos, 150 volúmenes de una lejía de sosa cáustica al 40 %. Esto hace que se caliente la mezcla reaccional. Mediante adición de hielo se mantiene la temperatura a 18-22° y se agita a esta temperatura durante una hora. Luego se ajusta el pH a 0,5-1 con HCl concentrado y se calienta a 60° la mezcla ácida.
15. La adición de 8 volúmenes de solución de cloruro de zinc al 50 % precipita el colorante formado.

Ejemplo 3

20. Se remueven en 90 partes de una mezcla de agua y hielo 29,6 partes de 4-piridinaldehído-fenilhidrazona. Se añaden 57 partes de sulfato de dimetilo y se dejan instilar en el curso de unos 10 minutos 57 volúmenes de una lejía de sosa cáustica al 30 %. Se mantiene la temperatura de la mezcla reaccional entre 10 y 22°C
25. por adición de hielo, mientras se sigue agitando durante una hora. Luego se ajusta el pH de la mezcla a 0,5 y se calienta hasta 50° C. El colorante se precipita añadiendo a continuación 57 volúmenes de una solución al 50 % de

cloruro de zinc.

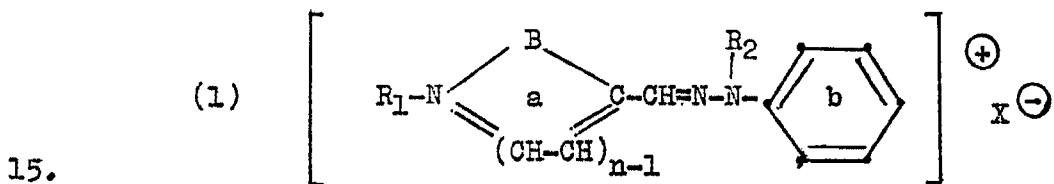
Se obtiene el mismo colorante que actuando de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.

-.-

N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas nums. 6114/75 del 13 de Mayo de 1975 y 4363/76 7 de Abril de 1976.

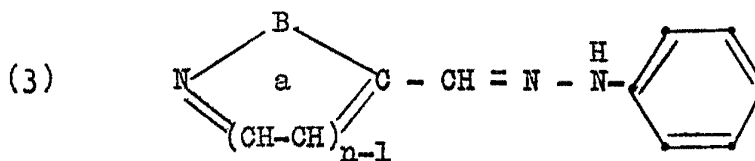
10. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes catiónicos de hidrazona de la fórmula



en la que

20.  $R_1$  y  $R_2$  significan cada uno un radical metílico o etílico,  
 $n$  significa 1 ó 2,  
 $X^-$  significa el equivalente de carga de un anión y  
B significa un radical divalente, el cual completa el anillo  
25.  $a$  para formar un anillo de piridinio o quinolinio insustituído o que está substi-





5.

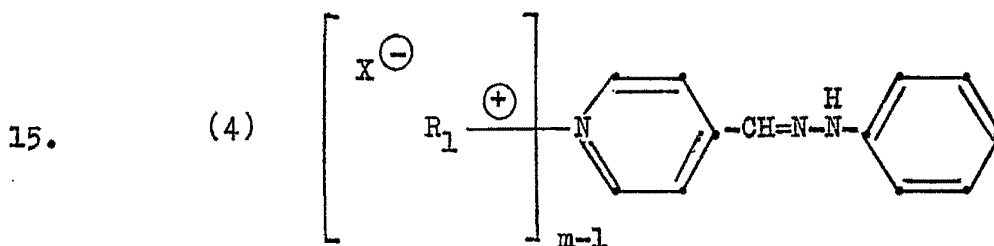
en la que

n, B, a y b tienen el mismo significado que en la reivindicación 1,

con sulfato de dimetilo o de dietilo en medio acuoso y a pH de 4 a 8.

10.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de un compuesto de la fórmula

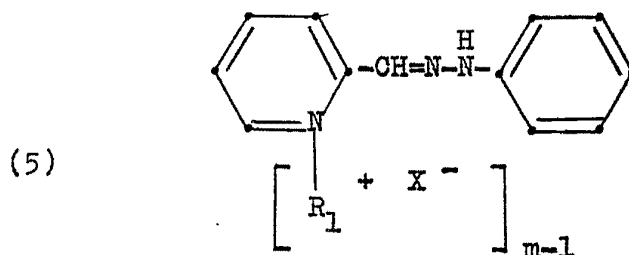


en la que

20.  $R_1$ , m y  $X^-$  tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de un compuesto de la fórmula

25.



*Handwritten signature*

en la que

$R_1$ ,  $m$  y  $X^{\ominus}$  tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por efectuarse la reacción a temperaturas de 30°C a lo sumo.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por efectuarse la reacción a temperatura de 0 a 22° C.

10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por trabajar a pH de 12 a 13.

15. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por ajustarse el pH mediante la adición de lejía concentrada de sosa cáustica a la mezcla reaccional acuosa.

9. Procedimiento para la preparación de colorantes catiónicos de hidrazona.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 12 de Mayo de 1976  
p.a.

JAMES ASERN  
D. P.

Firmado: JCSE L MCRA

6