

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	449740	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

(Case 1-9982/*)

PATENTE DE INVENCION

20	PRIORIDADES:	22	FECHA	23	PAIS
31	NUMERO				
	9098/75		11 Julio 1975		Suiza

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09B // D06P		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE OXACINA BASICOS"

71	SOLICITANTE (ES)
	CIBA-GEIGY AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Erwin Brunn

73	TITULAR (ES)
	CIBA-GEIGY AG

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

DESCRIPCIÓN

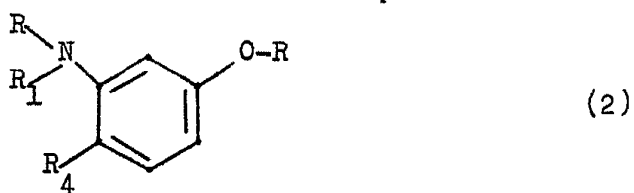
=====

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de colorantes de oxacina básicos.

5. Como es sabido, la preparación de colorantes de oxacina básicos se realiza en dos etapas, sintetizando primeramente a partir de aminas aromáticas compuestos nitrosos, aislando éstos y condensándolos con aminofenoles. Este procedimiento conocido adolece sin embargo de la desventaja de tener que efectuarse en dos pasos de proceso separados y de que el manejo del venenoso compuesto nitroso sólo puede realizarse observando cuidadosas medidas de precaución, porque a muchas personas les causa fuertes lesiones de la piel.
- 10.

15. Para evitar estos inconvenientes se propone en la DOS 1.569.604 preparar colorantes de oxacina básicos en un procedimiento de una sola etapa, sin aislamiento del compuesto nitroso, para lo cual, partiendo de un éter aminofenólico, se nitrosa éste en solución acuoso-alcohólica a temperatura de 0 a +3° C y a continuación se condensa el compuesto nitroso en suspensión con un aminofenol, para formar el colorante oxacínico.

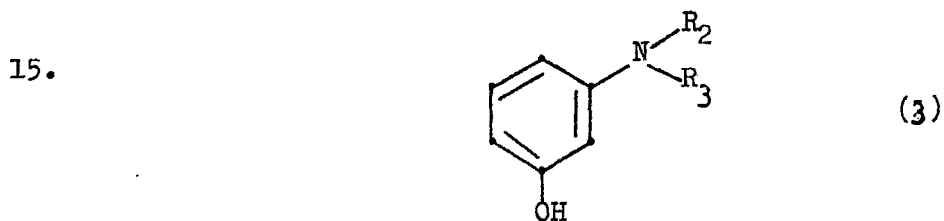
20. Ahora se ha descubierto otro nuevo procedimiento de una sola etapa para preparar colorantes de oxacina, el cual presenta respecto al procedimiento descrito en la citada declaración de patente alemana la ventaja de



5. en la que

R, independientemente de otro, y R_1 y R_4
tienen el mismo significado que en la
fórmula (1),

10. en un éter cíclico, sulfolano o amida alquilsustituida,
eventualmente en mezcla con agua o con un alcohol alifá-
tico, y condensando la suspensión resultante que contiene
el compuesto nitroso, sin aislamiento intermedio de éste,
con un aminofenol de la fórmula (3)



en la que

R_2 y R_3 tienen el mismo significado que en la
fórmula (1).

20.

El colorante se precipita después de la condensación o,
con ventaja, es precipitado, de conveniencia en forma del
cloruro o la sal de clorozincica.

25.

Se consiguen resultados sumamente buenos con
compuestos de las fórmulas (2) y (3) en que R, R_1 , R_2 y R_3
significan cada uno el grupo C_2H_5 , mientras R_4 significa
hidrógeno.

El procedimiento de este invento, que se dis-
tingue por su gran sencillez y economía, se desarrolla en

- detalle nitrosando primeramente el compuesto de la fórmula (2). Esto se realiza a la temperatura del ambiente, más o menos entre 20 y 25° C, en un disolvente constituido, o bien por un éter cíclico, como el dioxano, el tetrahydrofurano o el sulfolano (sulfona cíclica), o bien por una amida de ácido alquilsustituída, en particular N,N-disustituída, como la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la N-metilpirrolidona o la triamida de ácido hexametilfosfórico, o bien por una mezcla de uno de estos disolventes con agua o con un alcohol de peso molecular bajo (como metanol, etanol, propanol, isopropanol o glicol). Si se emplea una mezcla de disolventes, por ejemplo de un éter cíclico con agua, como en particular una mezcla de dioxano y agua, pueden entrar en ella, por 100 partes de volumen total, entre 70 y 99 partes de dioxano y 30 a 1 parte de agua. La mejor proporción, también desde el punto de vista de la economía, es la relación de mezcla aceotrópica. En el caso del aceótropo de dioxano y agua ésta es una composición de 82 : 18.
5. 10. 15. 20. 25.
- La nitrosación, que puede efectuarse con los agentes nitrosantes usuales (como, por ejemplo, el nitrato sódico), se desarrolla además en presencia de un ácido, en particular de ácido clorhídrico o sulfúrico, el cual basta también, por lo general, para mantener ácida la mezcla reaccional durante la condensación consecutiva.

En calidad de compuestos de la fórmula (2) entran sobre todo en cuenta:

5. el éter 1-dimetilamino-fenil-3-metilico,
el éter 1-dietilamino-fenil-3-etílico,
el éter 1-dipropilamino-fenil-3-butílico,
el éter 1-etilmetilaminofenil-3-metilico,
el éter 1-N-pirrolidinofenil-3-metilico,
el éter 1-N-piperidinofenil-3-etílico,
el éter 1-N-morfolinofenil-3-etílico y
el éter 1-etilamino-6-metilfenil-3-etílico.

10. La condensación del compuesto nitroso originado, que no se ha de aislar, con el compuesto de la fórmula (3), que con ventaja se añade en exceso de 5 a 10 % respecto al compuesto de la fórmula (2), se realiza convenientemente en el mismo disolvente que el de la nitrosación, amortiguando antes de la adición, si es preciso, el pH hasta 3 a 4 aproximadamente por adición de sustancias amortiguadoras. La condensación real que
15. forma el colorante oxacínico de la fórmula (1) se produce a temperatura elevada, particularmente entre 70 y 75° C.

20. En calidad de compuestos de la fórmula (3) entran en cuenta, por ejemplo:

25. el 3-dimetilaminofenol,
el 3-dietilaminofenol,
el 3-dibutilaminofenol,
el 3-N-pirrolidinofenol,
el 3-N-piperidinofenol,
el 3-N-morfolinofenol y
el 3-etilmetilaminofenol.

El disolvente para la nitrosación y la condensación consecutiva puede volverse a recuperar más tarde y devolverse al proceso. Para ello es especialmente ventajoso que se emplee una mezcla aceotrópica.

5. En muchos casos el colorante oxacínico de la fórmula (1) se precipita de modo prácticamente cuantitativo en forma cristalina y con muy buena pureza, y en otros casos se procede al aislamiento por destilación del disolvente y precipitación del colorante a partir de la solución, por lo que en ambos casos se obtiene un colorante de gran intensidad colorística. Por otra parte, no hay necesidad de operaciones especiales de aislamiento y purificación.

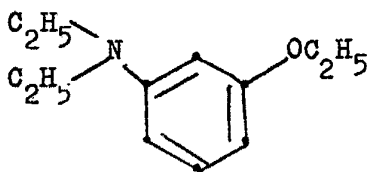
10. Por el procedimiento de este invento se obtienen compuestos oxacínicos de la fórmula (1) que son conocidos como tales y que sirven para teñir o estampar, por ejemplo, fibras de celulosa taninadas, seda, cuero o fibras totalmente sintéticas, como la seda de acetato, las fibras de poliamida o las fibras de poliamida o poliéster modificadas con ácido, pero en particular el poliacrilonitrilo, lo mismo que las fibras obtenidas del cianuro de polivinilideno.

15. En el ejemplo que sigue, el cual ilustra el invento sin imponerle limitación, las temperaturas están expresadas en grados centígrados.
- 20.
- 25.

Ejemplo

En un matraz de 750 cc con embudo de goteo y agitador se depositan 160 cc de dioxano con una porción de agua del 18 %, se introducen luego

5. 59,1 g de 3-dietilaminofenetol de la fórmula



y

10. 25,8 g de ácido clorhídrico al 100 %. Al mismo tiempo se mantiene la temperatura a unos 20° C. A continuación se nitrosa en el curso de 30 minutos por aportación de

23 g de nitrito sódico, mientras se mantiene la tem-

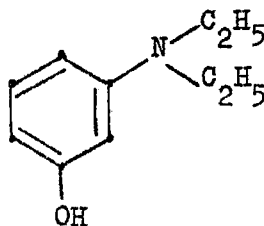
15. peratura entre 20 y 25° con refrigeración externa. La solución pardoamarillenta que se produce se deja en agitación durante 30 minutos a unos 20 a 25° y por adición de unos

2,4 g de sosa se amortigua el pH hasta 3,0-3,5.

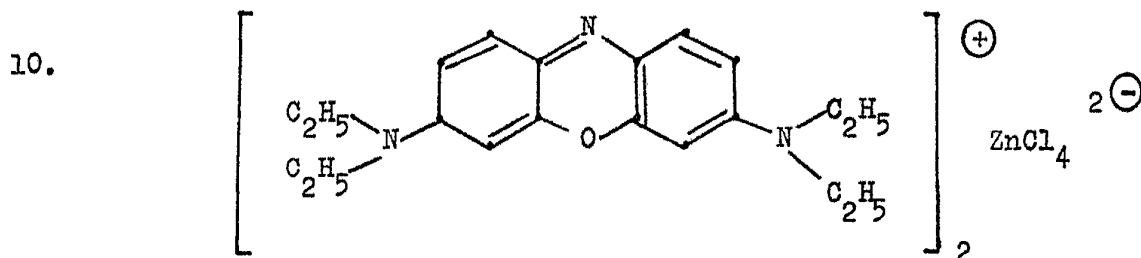
20. En un matraz de 750 cc separado, como embudo de goteo, agitador y refrigerador de reflujo, se depositan 175 cc de dioxano con 18 % de proporción de agua y se introducen

55,0 g de 3-dietilaminofenol de la fórmula

- 25.



5. Se calienta hasta 70-75° y a esta temperatura, con buena agitación y en el curso de 3 horas se hace afluir uniformemente la suspensión de nitrosación. Luego se deja enfriar hasta unos 50° y se añaden alrededor de 5,7 g de ácido clorhídrico, con lo que se ajusta el pH a 2,5 aproximadamente. A temperatura de unos 50° C, se introducen 25 g de cloruro de zinc y 20 g de sal común. Cristaliza así el colorante de la fórmula



15. en prismas irisados de verde.

Se enfría hasta 25° C, se agita a esta temperatura durante una hora, se filtra por succión y se seca a unos 100° C.

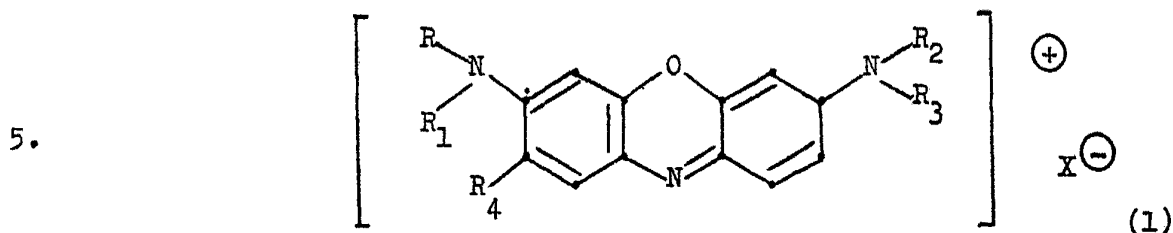
20. Si se procede de manera análoga a la indicada en este ejemplo, pero empleando en lugar de los 160 cc de dioxano acuoso la misma cantidad de sulfolano, tetrahydrofurano, N-metilpirrolidona, triamida de ácido hexametilfosfórico o dimetilacetamida, se obtiene el colorante con rendimiento igualmente bueno (~ 80 a 85 %) y calidad igualmente buena.
- 25.

-.
NOTA

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de oxacina básicos de la fórmula (1)



en la que

R, R₂ y R₃ significan alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,
R₁ significa H o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono

10.

bono

(o bien

R y R₁, o R₂ y R₃,

junto con el aminonitrógeno forman también un anillo pentagonal o hexagonal, saturado, que

15.

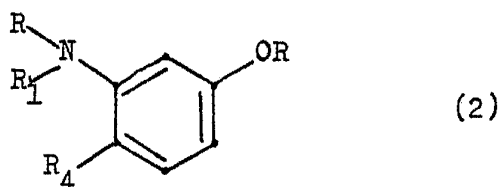
eventualmente contiene otros heteroátomos más),

R₄ significa hidrógeno o metilo y

X[⊖] significa un anión,

caracterizado por nitrosarse un compuesto de la fórmula (2)

20.



en la que

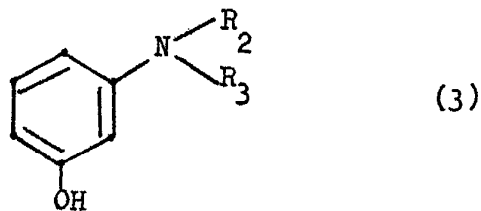
R, independientemente de otro, y R₁ y R₄

25.

tienen el mismo significado que en la fórmula (1),

en un éter cíclico, sulfolano o amida alquilsustituida, eventualmente en mezcla con agua o con un alcohol alifático, y condensarse la suspensión resultante que contiene el compuesto nitroso, sin aislamiento intermedio de éste, con un aminofenol de la fórmula (3)

5.



en la que

10.

R_2 y R_3 tienen el mismo significado que en la fórmula (1).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse compuestos de las fórmulas (2) y (3) en que R , R_1 , R_2 y R_3 significan cada uno el grupo C_2H_5 , mientras que R_4 significa hidrógeno.

15.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por efectuarse la nitrosación en presencia de un ácido, a la temperatura del ambiente.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse en calidad de disolvente una mezcla de agua con un éter cíclico en la relación de 1 a 30 partes de agua por 70 a 99 partes de éter cíclico.

20.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse preferentemente una relación de mezcla aceptrópica.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado por emplearse especialmente un aceótropo de dioxano y agua.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por efectuarse la condensación a temperatura elevada.
10. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por efectuarse la condensación a temperatura de de 70 a 75° C.
9. Procedimiento para la preparación de colorantes de oxacina básicos.
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 10 de Julio 1976

p.a.

JAIME ISEERN
p. p.
Firma de JCSE L. MORA