

MINISTERIO DE INDUSTRIA
SECRETARÍA DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



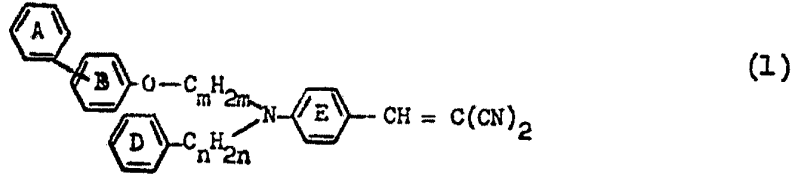
ESPAÑA

(18) ES	(11) N.º REF. 456731	(19) A 1
(21)	(42) FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

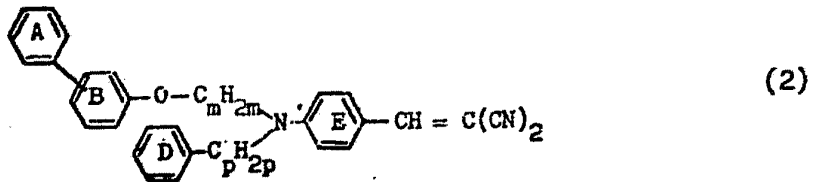
AUTORIDADES:		
(2) NUMERO	(22) FECHA	(23) PAIS
P 26 10 674.1	13.3.76	República Federal Alemana.
(24) FECHA DE PUBLICIDAD	(31) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(32) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 04 B // D 06 P	
(3) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES ESTIRILICOS.		
(4) SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(5) INVENTOR (ES)		
Hermann Beecken.		
(6) TITULAR (ES)		
(7) REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

Objeto de la invención son nuevos colorantes es-
tirílicos de fórmula



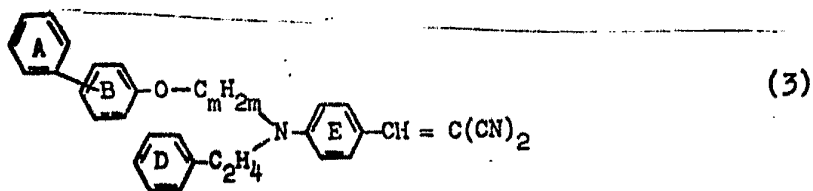
5 donde los núcleos fenilo A, B, D y E, cada uno, pueden es-
tar sustituidos por 1 ó 2 restos de la serie metilo, etilo,
trifluórometilo, metoxi, etoxi o halógeno, preferentemente
cloro, m representa los números 2 ó 3 y n representa los
números 1 - 3, así como su obtención y empleo para el teñi-
do y estampado de materiales de fibras sintéticas y cuerpos
10 conformados.

Colorantes preferentes corresponden a la fórmula



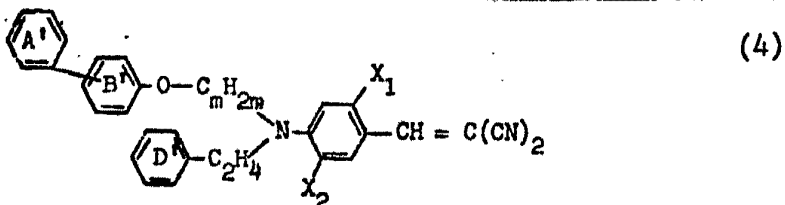
15 donde los núcleos fenilo A, B, D y E pueden estar sustituí-
dos como anteriormente indicados, m tiene el significado
señalado y p representa los números 2 ó 3.

Colorantes especialmente preferentes tienen la fórmula



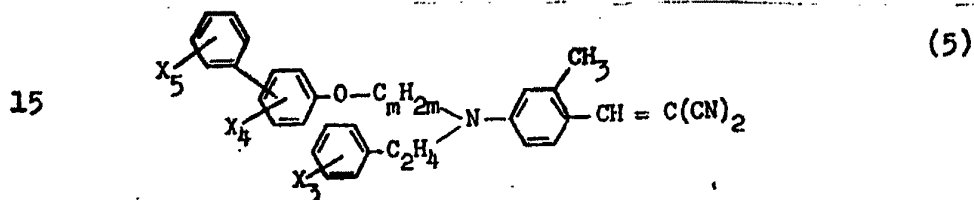
5 donde los símbolos A, B, D y E tienen los significados indicados.

Excelentes colorantes dentro del margen de la presente invención corresponden a la fórmula



10 donde m tiene el significado indicado y los núcleos fenilo A', B' y D' pueden estar sustituidos por 1 Cl, CH₃O ó CH₃, X₁ significa H, CH₃, C₂H₅, CF₃, OCH₃, OC₂H₅ ó Cl y X₂ significa H u OCH₃.

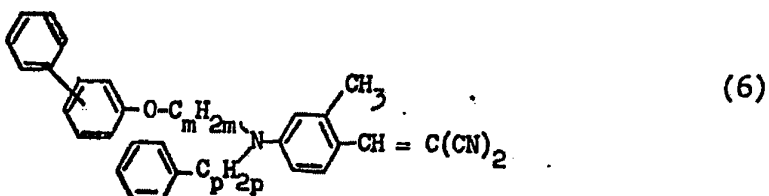
Colorantes especialmente valiosos de la invención corresponden a la fórmula



donde m tiene el significado indicado, X_3 significa hidrógeno o metilo y X_4 y X_5 significan hidrógeno, metilo, cloro o metoxi.

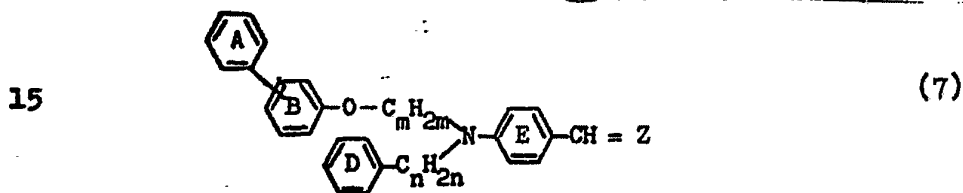
El sustituyente fenilo en el resto fenoxi se encuentra preferentemente en la posición 4.

De especial interés industrial son los colorantes de fórmula



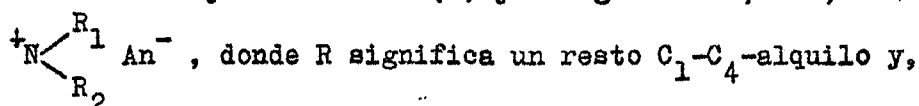
donde el sustituyente fenilo del grupo xenilo se encuentra en la posición 2, 3 ó 4 con respecto al oxígeno del éter y m y p tienen los significados indicados.

Los nuevos colorantes se obtienen en forma en sí conocida, condensando aldehidos o sus derivados funcionales de fórmula



donde los símbolos A, B, D, E, m y n tienen los significados

indicados bajo la fórmula (1) y Z significa O, N-R,

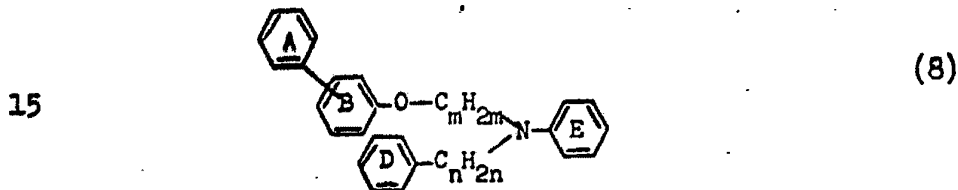


preferentemente, un resto fenilo, sulfofenilo o carboxi-
fenilo, R₁ y R₂, ambos representan C₁-C₄-alquilo y R₂ tam-
5 bién puede significar fenilo, y An⁻ representa un anión de
ácido arbitrario, con malodinitrilo.

Las reacciones se efectúan a temperaturas entre
20 y 160°C, preferentemente en el margen de temperatura en-
tre 50 y 120°C, en fusión o, en la mayoría de los casos, en
10 un disolvente inerte bajo las condiciones de reacción.
Como disolventes adecuados sean mencionados, por ejemplo,
los alcoholes alifáticos con 1 - 4 átomos de carbono, es-
pecialmente metanol, etanol, los propanoles y butanoles,
además, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, dicloroben-
15 cenos, cloroformo, dimetilformamida, sulfóxido dimetílico y
acetonitrilo. Para acelerar la reacción se le pueden agre-
gar los catalizadores básicos usuales para la reacción se-
gún Knoevenagel, tales como, por ejemplo, amoníaco, dietil-
amina, trietilamina, piperidina, morfolina, N-etilpiperidi-
20 na, N-metilmorfolina, resinas intercambiadoras de iones
básicas, hidróxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos, car-
bonatos alcalinos, acetatos alcalinos, acetatos del amoníaco
y bases orgánicas, tales como, por ejemplo, acetato amó-
nico o acetato de piperidina. La reacción se puede realizar
25 asimismo bien en presencia de ácido acético y hasta en pre-
sencia de ácido acético glacial como disolvente.

Ventajosamente se puede prescindir también del aislamiento usual, en la mayoría de los casos rico en pérdidas de los aldehidos (7) y emplear éstos directamente para la condensación con malondinitrilo después de la descomposición del reactivo de Vilsmeier en exceso mediante alcoholes alifáticos inferiores y ajuste de un pH de aproximadamente 6,5 - 8,5. Aquí puede ser ventajoso el empleo de un aditivo emulsionante, por ejemplo, de productos de oxietilación de alcoholes superiores o fenoles sustituidos, especialmente cuando para el ajuste del pH se emplea alcali acuoso o amoníaco acuoso.

Para la obtención de aldehidos o bien derivados de aldehido (7) adecuados se parte, por ejemplo, de bases de fórmula



donde los símbolos A, B, D, E, m y n tienen los significados arriba indicados y éstas se hacen reaccionar en forma en sí conocida con así llamados reactivos de Vilsmeier, es decir, productos de reacción de compuestos de N-formilo de fórmula $\text{OHC-N} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{matrix}$ con haluros de ácido orgánicos, preferentemente oxicloruro de fósforo, cloruro tionílico o fosgeno. De otros procedimientos de obtención adecuados para los compuestos (7) sea mencionada la formilación según Duff

20

nados, por ejemplo;

4-hidroxidifenilo, 3-cloro-4-hidroxidifenilo, 3-etil-4-hidroxidifenilo, 4'-cloro-4-hidroxidifenilo, 4'-metoxi-4-hidroxidifenilo, 4'-etoxi-4-hidroxidifenilo, 3,5-dicloro-4-hidroxidifenilo, 3-hidroxidifenilo, 6-etil-3-hidroxidifenilo, 2-hidroxidifenilo, 3-cloro-2-hidroxidifenilo, 5-etil-2-hidroxidifenilo.

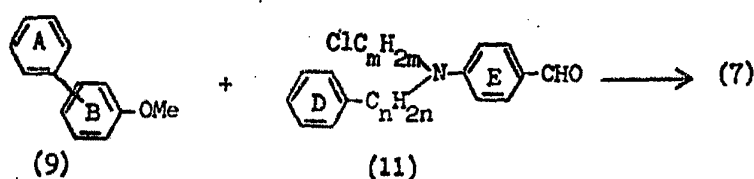
N-halógenoalquil-anilinas (10) adecuadas para la obtención de las bases (8) son, por ejemplo:

- 10 N- β -cloroetil-N-bencil-m-toluidina, N- β -cloro-etil-N- β' -feniletil-m-toluidina, N- β -cloroetil-N- γ' -fenilpropil-m-toluidina, N- β -cloroetil-N- β' -fenil-propil-m-toluidina, N- β -cloroetil-N- α' -feniletil-m-toluidina, N- β -cloroetil-N- β' -fenetil-2,5-dimetoxi-anilina, N- β -cloroetil-
- 15 N- β' -fenetil-m-cloranilina, N- β -cloroetil-N- β' -fenetil-m-anisidina, N- β -cloroetil-N- β' -fenetil-m-etilanilina, N- γ -bromopropil-N-fenetil-m-toluidina, N- β -cloropropil-N- β' -fenetil-m-toluidina, N- β -cloroetil-N- β' -(p-tolil)-etil-m-toluidina, N- β -cloroetil-N- β' -feniletil-m-tri-
- 20 flúormetilanilina.

Mediante formilación de las bases (8), que en reacción en sí conocida se obtienen en gran variedad de los fenoles (9) y N-halógenoalquilanilinas (10) se obtienen los aldehídos (7) empleados para la obtención de los

25 colorantes de la presente invención en gran rendimiento.

Los mismos aldehidos se obtienen mediante las siguientes reacciones:



que se realizan en forma en sí conocida (véase la publicación alemana DOS 2 316 766), donde los N-cloroalquil-N-fenalquil-aminobenzaldehidos (11), que sirven como productos de partida, se obtienen en forma fundamentalmente conocida de las N-hidroxi alquil-N-fenalquilanilinas en una primera etapa en la reacción según Vilmeier.

10 Los colorantes de la presente invención son excelentemente adecuados para teñir y estampar materiales de fibras hidrófobos, especialmente de poliésteres, por ejemplo, aquéllos de ácido tereftálico y etilenglicol ó 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, de policarbonatos, por ejemplo, aquéllos de α, α -dimetil-4,4'-dihidroxi difenilmetano y fosgeno, de ésteres de la celulosa, por ejemplo, 15 triacetato de celulosa, y de fibras a base de cloruro de polivinilo, y tienen una capacidad de penetración buena hasta muy buena.

20 Los colorantes se emplean según los procedimientos de teñido conocidos, por ejemplo, en el procedimiento de extracción como dispersiones acuosas en presencia de

agentes de dispersión y en caso dado agentes esponjadores usuales (Carrier) a temperatura cerca de los 100°C o sin Carrier a 120 - 140°C (procedimiento HT). Además son excelentemente adecuados para teñir según el conocido procedimiento termosol. Estos no tiñen o sólo muy reducidamente la lana y el algodón simultáneamente presente en el baño de teñido, por lo que se pueden emplear bien para teñir tejidos mixtos de poliéster/lana y poliéster/fibras de celulosa. Poseen una excelente solubilidad en muchos disolventes orgánicos y pueden servir para teñir lacas, aceites, materiales sintéticos, tales como poliestireno y polietileno, en la masa o de fibras según los procesos de teñido usuales durante el hilado.

Los colorantes de la presente invención les dan a los mencionados materiales hidrófobos unos teñidos claros, amarillos, de muy buenas solidez a la luz, al lavado y al sublimado. Se pueden teñir combinados con colorantes de dispersión azóicos y antraquinónicos azules y dan entonces sobre triacetato de celulosa y sobre poliéster unos teñidos verdes de muy buena solidez a la luz, que no presentan ningún "catalytic fading".

Es de destacar también, especialmente, la estabilidad del baño de teñido y al hervor muy buena de los colorantes de la presente invención en flotas neutras hasta moderadamente básicas o bien pastas de estampación (estabilidad pH hasta aproximadamente un pH de 10), de manera que son también bien adecuados para el teñido en un

solo baño (procedimiento termosol-termofijación) y estampación de tejidos mixtos de poliéster/algodón en combinaciones con colorantes reactivos, que exigen la presencia de alcalis (carbonato sódico, hidrógenocarbonato sódico).

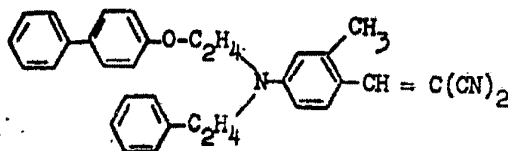
5 En los ejemplos a continuación indican las partes, partes en peso siempre que no se indique otra cosa expresamente; éstos están en relación con partes en volumen en la misma proporción como gramo a mililitro. Las indicaciones de la temperatura se han de entender como grados
10 centígrados. Las estructuras de los colorantes representados se confirmaron sin excepción alguna por espectrometría de masa, los pesos moleculares determinados corresponden a los calculados.

Ejemplo 1

15 10 partes de N- β -feniletil-N- β '-(p-xeniloxi)-etil-2-metil-4-aminobenzaldehído (punto de fusión 117 - 119°C) y 3 partes de malondinitrilo se calientan en 200 partes en volumen de etanol bajo adición de algunas gotas de piridina durante 4,5 horas bajo reflujo. El colorante
20 precipitado se aísla después de enfriar la mezcla de reacción por succión, lavado con etanol y secado a 50°C i.v. en forma prácticamente pura.

Rendimiento: unas 10 partes de polvo cristalino amarillo del p.f. 120 - 122°C.

25 El producto corresponde a la fórmula



5 tal y como se confirma por análisis elemental y espectrometría de masa [peso molecular calculado 483,6; hallado $m/2 = 483$ (6 %); 392 (100 %)], y tinte las fibras de poliéster y la seda de triacetato de celulosa a partir de dispersión acuosa en tonalidades claras, amarillas tirando a verde, de excelente solidez a la luz y al sublimado. El colorante se destaca por su alta estabilidad al pH en el baño de teñido y presenta una capacidad de penetración
10 excelente. Se puede seguir purificando por recristalización en butanol o ciclohexano y funde entonces a 124 - 125°C. Esto, sin embargo, no es esencial para su empleo colorístico.

15 a) El aldehído empleado para la síntesis del colorante se prepara de la manera siguiente:
A una solución de 1,3 partes de sodio en 50 partes en volumen de etanol se agregan 9,35 partes de 4-hidroxidifenilo y 13,7 partes de N-(β -feniletíl)-N-(β' -cloroetil)-m-toluidina y la mezcla se calienta durante unas 10-12 horas bajo
20 reflujo. Después de esto el compuesto β -cloroetílico sólo se puede demostrar como máximo en restos según el cromatograma de capa delgada. Se retira entonces el disolvente destilativamente, finalmente bajo presión más reducida, lo más completamente posible y se obtiene un residuo ole-

ginoso, que esencialmente se compone de N- β -feniletil-N- β' -(p-xeniloxi)etil-m-toluidina y que se sigue reaccionando sin ulterior purificación. Para ello se recoge el aceite en 11 partes de dimetilformamida y, gota a gota, se agregan bajo agitación 10 partes de oxocloruro de fósforo, de manera que la temperatura de la mezcla no supere esencialmente los 60°C (enfriamiento desde el exterior). Para completar la formilación según Vilsmeier se sigue agitando durante otras 10 - 15 horas (control por cromatografía de capa delgada) a 50 - 60°C, después se gotean para descomponer el reactivo de Vilsmeier en exceso bajo enfriamiento 20 partes en volumen de etanol y a continuación se vierten unas 30 partes en volumen de lejía sódica semiconcentrada hasta que la reacción sea fuertemente alcalina. El aldehído cristalino que se obtiene se separa por succión, se lava neutro con agua y se seca a 50°C en vacío. Rendimiento: 21 partes de producto en bruto del p.f. 110 - 114°C, que se puede emplear sin ulterior purificación para la síntesis del colorante. Mediante recristalización en butanol bajo adición de algo de tierra de blanqueo se obtiene de éste el aldehído puro del p.f. 117-119°C.

b) El mismo aldehído se obtiene también directamente si en lugar de la N- β -feniletil-N- β' -cloroetil-m-toluidina, arriba utilizada, se emplea el correspondiente N- β -feniletil-N- β' -cloroetil-2-metil-4-aminobenzaldehído, que se

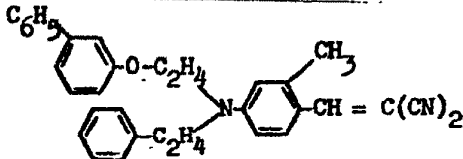
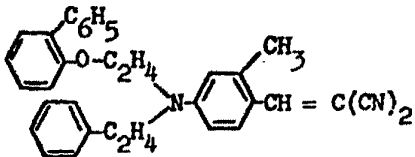
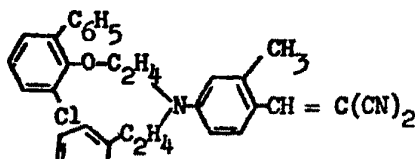
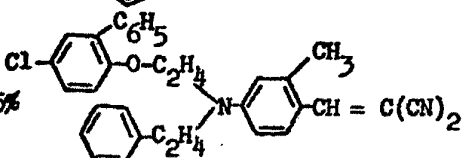
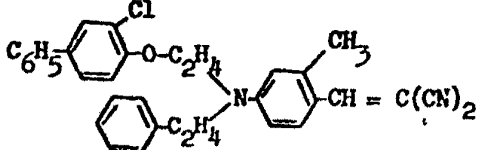
obtiene de N- β -feniletíl-N- β' -hidroxietíl-m-toluidina directamente por reacción según Vilsmeier. Para ello se procede, por ejemplo, de la manera siguiente: 1,3 partes de sodio se disuelven en 50 partes en volúmen de etanol, 5 9,35 partes de 4-hidroxidifenilo y 14,3 partes de N- β -feniletíl-N- β' -cloroetil-2-metil-4-aminobenzaldehído (en bruto, punto de fusión 67 - 69°C) se calientan durante varias horas bajo reflujo, hasta que el β -cloroetilaldehído se pueda demostrar por cromatografía sólo en hue- 10 llas. Después de enfriar se separa por succión el N- β -feniletíl-N- β' -(p-xeniloxi)etil-2-metil-4-aminobenzaldehído precipitado, se lava con etanol y a continuación con agua y se seca. En la forma precipitada, está suficientemente puro para la reacción con malondinitrilo al colorante 15 estirílico. El intercambio del átomo β -cloro por el grupo xeniloxi se efectúa más rápidamente si se trabaja en disolventes de punto de ebullición más alto (clorobenceno, dimetilformamida, N-metilpirrolidona) y con sodio o potasio 4-fenil-fenólico secado a 100 - 140°C.

20 c) Variantes ventajosas para la obtención del colorante estirílico mencionado las ofrecen la transferencia del ejemplo 87 de la publicación alemana DOS 2 316 766 a la reacción de N- β -feniletíl-N- β' -cloroetil-m-toluidina con sodio o potasio fenilfenólico y, por otra parte, la obten- 25 ción de los colorantes estirílicos de la presente invención según el procedimiento de la publicación alemana DOS

2 308 706 (ejemplo 7) sin aislamiento intermedio del aldehído.

Los colorantes estirílicos así obtenidos tienen las propiedades colorísticas excelentes esperadas.

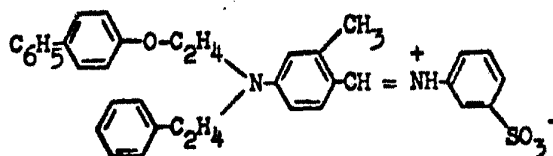
5 La tabla a continuación describe en otros ejemplos colorantes de la presente invención, que se obtienen análogo al ejemplo 1 y que poseen propiedades colorísticas comparables, en especial una alta estabilidad al pH en el baño de teñido, buena capacidad de penetración en materiales de poliéster y muy buenas solideces a la luz, al mojado y al sublimado:

Ejemplo N°	Constitución	Tonalidad de color sobre poliéster y triacetato de celulosa
15	<p>2</p> 	amarillo tirando mucho a verde
3		" " "
4	<p>aprox. 75%</p>  <p>aprox. 25%</p> 	" " "
5		" " "

Ejem plo Nº	Constitución	Tonalidad de co lor sobre poliés ter y triaceta to de celulosa
6		amarillo tirando mucho a verde
5 7		" " "
8		" " "
9		amarillo tirando a verde
10		" "
11		amarillo tirando mucho a verde
10 12		" " "

Ejemplo 13

5,9 partes de la azometina de fórmula

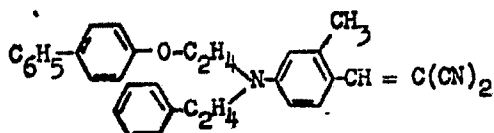


5 y 1 parte de malondinitrilo se calientan bajo reflujo durante 3 horas en 50 partes en volúmen de etanol bajo adición de 0,4 partes de piperidina. Después de enfriar se aísla el colorante cristalizado por succión, lavado con etanol y secado (4,5 partes). Este funde después de recrystalizar en butanol a 122 - 124^oC y corresponde al colorante según el ejemplo 1 en su constitución y propiedades colorísticas.

15 El mismo colorante se obtiene partiendo de azometinas, que, en lugar del ácido metanílico se derivan del ácido sulfanílico, del ácido antranílico o de la anilina. La obtención de las azometinas se efectúa en analogía a las indicaciones de la patente US 2 583 551 (ejemplo 17) de N-β-feniletíl-N-β'-(p-xeniloxi)etil-α-toluidina por reacción con formaldehído y a continuación nitrobenzeno o bien ácidos nitrobenzenosulfónicos en presencia de hierro y ácido clorhídrico.

Ejemplo 14

1 parte del colorante de fórmula



se disuelve en 25 g de dimetilformamida, se agrega 1 parte
5 te de un agente de dispersión (alquilarilpoliglicoléter)
y mediante introducción y agitación en 4000 partes en vo-
lúmen de agua se prepara una dispersión fina. A ésta se le
agregan aún 20 g de un Carrier (éster del ácido cerasotíni-
co) y 4 g de dihidrógenofosfato monosódico y con ácido
10 acético glacial se ajusta el pH del baño de teñido a 4,5 -
5. En éste se introducen a 40 - 50°C 100 partes de mate-
rial de poliéster previamente limpiado (polietilenglicol-
tereftalato del tipo Dacron de la firma Du Pont), la tem-
peratura se aumenta en el transcurso de 15 - 20 minutos a
15 80 - 85°C, para mantenerla así durante 20 minutos, y len-
tamente se calienta entonces a temperatura de ebullición.
Después de 1 hasta 1,5 horas de duración de la ebullición
ha terminado el proceso de teñido. El material teñido se
enjuaga 1 vez en caliente, después en frío y se seca.
20 Presenta un teñido amarillo tirando a verde, claro, de
muy buenas solidez a la luz, al lavado y a la sublima-
ción.

El colorante se puede emplear también como polvo formado molturándole como pasta acuosa en un agente de dispersión (por ejemplo, sulfonato de lignina) y después secando.

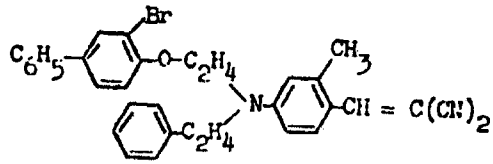
5 Prescindiendo del empleo simultáneo de un Carrier se obtiene un teñido comparable, si se trabaja con una proporción de flota de 1 : 20 según el procedimiento de teñido de alta temperatura, (Procedimiento HT). Aquí también se introduce el material de poliéster previamente limpiado
10 a 40 - 50°C en el baño de teñido, por lo demás preparado en igual forma, la temperatura del baño se aumenta en el transcurso de 30 - 40 minutos a 125°C y se tñe durante 1 - 1,5 horas a esta temperatura.

Ejemplo 15

15 En un baño de teñido preparado de 1,5 partes del colorante según el ejemplo 2, 4 partes de jabón de Marsella y 4000 partes de agua se tiñen 100 partes de un tejido de seda de triacetato de celulosa durante 1 hora a temperatura de ebullición. El teñido amarillo tirando a
20 verde obtenido tiene muy buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 16

1000 partes de poliestireno se mezclan con 6 partes del colorante de fórmula



5 y se funde en la forma usual a unos 200°C bajo atmósfera de nitrógeno. Las piezas de colada por inyección amarillas tirando a verde obtenidas con este material presentan buena solidez de color.

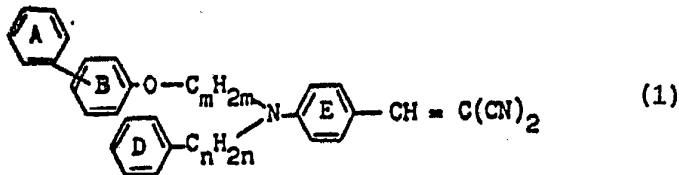
Otros colorantes de la presente invención, que tiñen el poliestireno con una solidez de color comparablemente buena, se mencionan en la tabla a continuación:

Ejemplo N°	Constitución	Tonalidad de color	
17		amarillo tirando mucho a verde	
18		" "	
19		" "	
15	20		" "
21		" "	

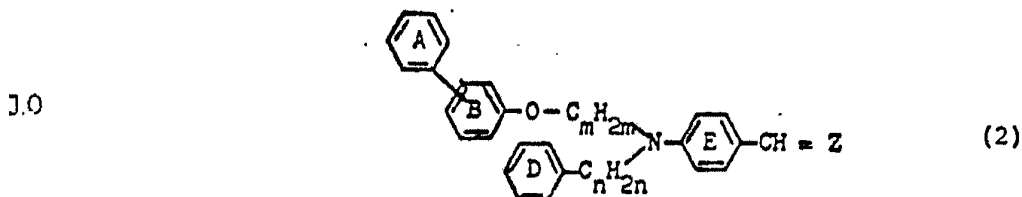
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
5 no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes estirílicos de fórmula



5 donde los núcleos fenilo A, B, D y E, cada uno, puede estar sustituido por 1 ó 2 restos de la serie metilo, etilo, trifluórometilo, metoxi, etoxi o halógeno, preferentemente cloro, m representa los números 2 ó 3 y n los números 1 - 3, caracterizado por que compuestos de fórmula



15 donde los símbolos A, B, D y E, m y n tienen los significados arriba indicados, y Z significa un grupo formilo, en caso dado modificado, se condensan con malodinitrilo a una temperatura comprendida entre 20 y 160°C en fusión o en un disolvente inerte bajo las condiciones de la reacción y en caso dado en presencia de un catalizador básico.

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

- 23 -

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

21 FEB. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the end.A small, handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page, consisting of a few loops.