

1964.11.21



PATENTE DE INVENCION

Case 2101.

322795

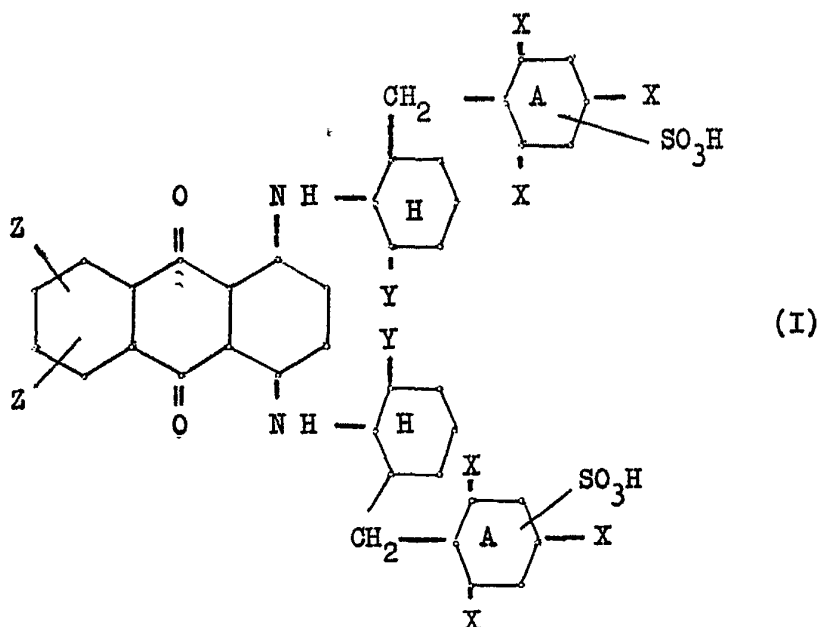
Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de colorantes de la serie antraquinónica"

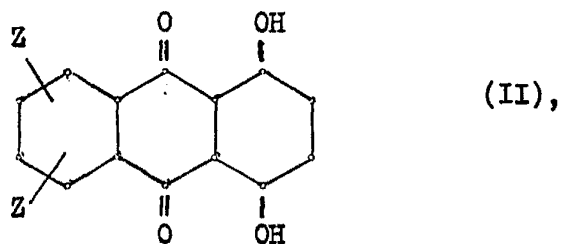
Solicitante: S A N D O Z, A.G.,
entidad suiza, residente en
Basilea, Suiza.

De la patente francesa nº 1.383.355,
solicitada el 17.2.1964 se conocen los colorantes
antraquinónicos de fórmula



5. en la cual una X significa alquilo o alcoxi de baja molecularidad, por ej. metilo, etilo, metoxi o etoxi, dos X significan hidrógeno, alquilo o alcoxi de baja molecularidad, por ej. metilo, etilo, metoxi o etoxi, Y hidrógeno o alquilo de baja molecularidad, por ej. metilo o etilo, Z hidrógeno, hidroxilo, cloro o bromo, y los anillos A pueden llevar ulteriores sustituyentes.

10. Los colorantes de fórmula (I) se pueden obtener haciendo reaccionar es decir condensando 1 Mol de un compuesto de fórmula

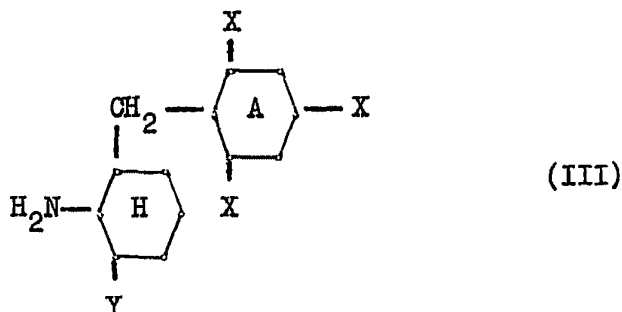


322795



-3-

o 1 Mol de la forma leuco de un compuesto de fórmula (II) con 2 Moles de un compuesto de fórmula



y sulfonizando el producto de condensación obtenido.

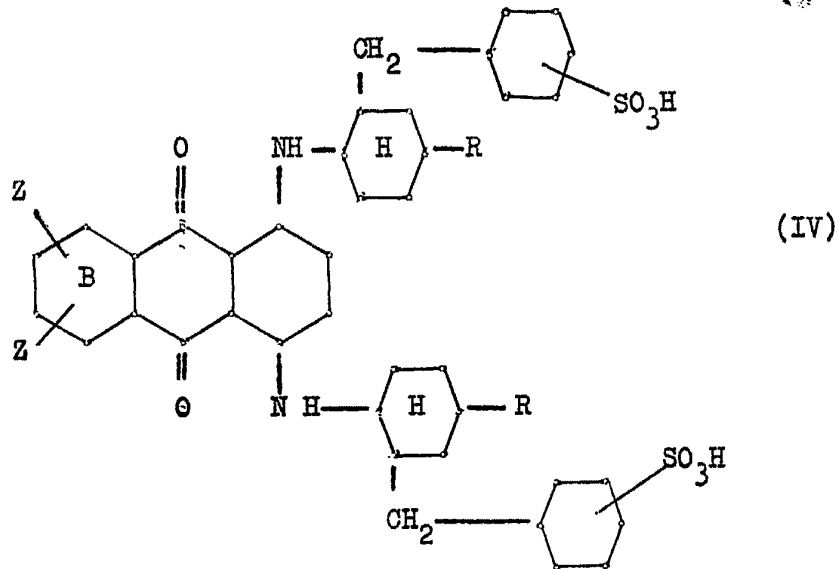
5. Los colorantes de fórmula (I) dan por ej. sobre fibras naturales y sintéticas, tales como lana, seda, "Nylon", etc. tejidos con buenas propiedades.
- Este procedimiento es técnicamente poco ventajoso, es peligroso y caro, ya que en la obtención de un compuesto de fórmula (III) se han de emplear grandes cantidades de amida sódica. Así por ejemplo se necesitan para el producto intermedio 2-(2'.4'.6'-trimetil-bencil)-ciclohexanon, en su obtención de 128 partes de ciclohexanona y 111 partes de cloruro 2,4,6-trimetilbencílico, prácticamente cantidades equivalentes de amida sódica, es decir, aprox. 51 partes.
- Se ha descubierto que los colorantes de la serie antraquinónica de fórmula
- 10.
- 15.
- 20.

322795

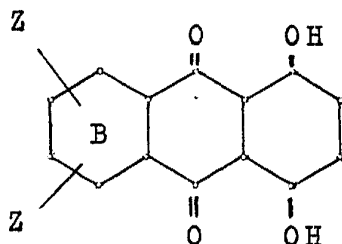
-4-



29 FEB 1951

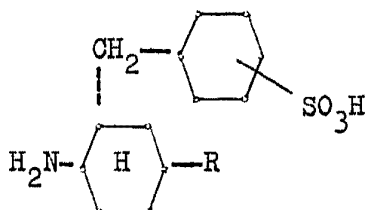


- en la cual R significa un resto de alquilo o alcoxi, en caso dado sustituido, por ejemplo con 1 hasta 12, preferentemente sin embargo con 1 hasta 8 átomos de carbono, por ej. metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, octilo, isoctilo, decilo, dodecilo, clorometilo, cloroetilo, hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, cianetilo, metoxi, etoxi, etc. y Z un átomo de hidrógeno, cloro o bromo ó el radical hidroxilo, y el anillo B puede estar ulteriormente sustituido, con propiedades igual de valiosas, en parte excelentes, se pueden obtener con ayuda de un procedimiento más sencillo, más barato y menos peligroso. si, o bien 1 Mol de un compuesto de fórmula
- 5.
- 10.



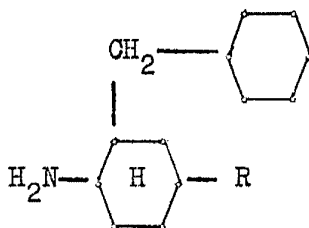
(IIa)

o 1 Mol de la forma leuco de un compuesto de fórmula (IIa) ó 1 Mol de una mezcla de un compuesto de fórmula (IIa) y de su forma leuco, se hacen reaccionar con 2 Moles de un compuesto de fórmula



(V)

5. o si 1 Mol de un compuesto de fórmula (IIa) ó 1 Mol de la forma leuco de un compuesto de fórmula (IIa) ó 1 Mol de una mezcla de un compuesto de fórmula (IIa) y de su forma leuco se hacen reaccionar con 2 Moles de un compuesto de fórmula



(VI)

10. y el producto de reacción se sulfoniza.

El 2-bencil-alquil-ciclohexanon a em-

322795 -9 FEB



-6-

- plear por ejemplo como producto intermedio de un compuesto de fórmula (V) ó (VI) se puede obtener según un procedimiento más sencillo, más barato y menos peligroso condensando un alquilciclohexanon con benzaldehido en presencia de por ej. hidróxido sódico o potásico en solución acuosa e hidrogenando catalíticamente el 2-benzal-alquilciclo-hexanon así obtenido. Ambas etapas son económicamente más baratas y dan buenos rendimientos. La cetona se puede aminizar reductivamente en una etapa siguiente.
- 5.
- 10.

- La reacción de un compuesto de fórmula (VII) con un compuesto de fórmula (IIa) se efectúa ventajosamente en medio orgánico. La base se puede hacer reaccionar con un compuesto de fórmula (IIa), o con su derivado leuco, o con una mezcla de compuestos de fórmula (IIa) o con sus formas leuco. Los productos de reacción así obtenidos se sulfonizan a continuación, por ej. en oleum, o con ácido sulfúrico concentrado al 80 - 100%, preferentemente al 92-100% ó con ácido clorosulfónico.
- 15.
- 20.

La reacción según el primero de los procedimientos se efectúa preferentemente en medio acuoso.

- Como medios orgánicos, en los cuales un compuesto de fórmula (VI) se puede hacer reaccionar con un compuesto de fórmula (IIa), sean mencionados como ejemplo: los alcoholes de molecularidad más elevada, tales como butilalcohol, isobutilalcohol, amilalcohol, octilalcohol, dodecilalcohol, etc., nitrobenceno, clorobenceno, etc. ó las mezclas de
- 25.
- 30.



tales disolventes, pudiéndose efectuar la reacción a temperaturas de 80 - 140°C, preferentemente a temperaturas de 100 - 130°C.

- El producto de reacción obtenido se precipita en la mayoría de los casos en la forma leuco y por lo tanto se debe oxidar para transformarle en el colorante final. La oxidación se puede efectuar igualmente en los disolventes arriba mencionados, a temperaturas de 100 - 180°C, preferentemente 130 - 170°C, pudiéndose introducir para ello aire en el medio orgánico; al emplear nitrobenzeno como disolvente no es necesaria la introducción de aire.
- 5.
- 10.

- Los nuevos colorantes sirven para el teñido, impregnado o estampado de fibras de origen animal, por ej. lana, seda, de fibras de poliamida sintética, por ej. Nylon, y de cuero, además de fibras celulósicas, por ej. algodón, lino y de fibras de celulosa regenerada, por ej. rayón de viscosa, rayón de cobre, celulosa, de mezclas y/o estructuras de estas fibras así como de fibras de poliéster.
- 15.
- 20.

- Al teñir, impregnar o estampar se puede hacer uso de los medios de humectación, igualación, espesamiento u otros materiales auxiliares usualmente empleados en la industria textil y del cuero.
- 25.

- Poseen sobre los substratos indicados una buena capacidad de aplicación e igualan en forma excelente. Los colorantes según la presente invención tienen de medio ácido, neutro, pero también alcalino, a temperaturas de 70 - 100°C, preferente-
- 30.

322795



-8-

mente a temperatura de ebullición.

5. Los tejidos y estampados obtenidos son de excelente brillantez y poseen muy buenas solidesces a la luz y al mojado, tales como solidesces al batanado, al agua, al agua de mar, al sudor, al hervor con sosa, así como buena solidez al frote y a la limpieza en seco.

10. Las partes indicadas en los ejemplos siguientes significan partes en peso, por porcentajes con porcentos en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.

EJEMPLO 1 -

15. Un compuesto de fórmula (VI) se puede preparar por ejemplo de la manera siguiente: 55 partes de 4-metilciclo-hexanon, 29 partes de benzaldehido, 12 partes de hidróxido potásico y 288 partes de agua se hierven durante $2\frac{1}{2}$ horas bajo reflujo. Después de enfriar la masa de reacción se agregan 75 partes de benceno; la capa bencénica se separa y se lava con ácido clorhídrico diluido y agua. El 2-benzal-4-metil-ciclohexanon obtenido hierve a 148-150° (2 Torr).

20. La 2-bencil-4-metilciclohexilamina se obtiene mediante hidrogenación catalítica en presencia de níquel Raney del 2-benzal-4-metilciclohexanon al 2-bencil-4-metilciclohexanon y ulterior aminización reductiva con ayuda de hidrógeno/amoniaco y níquel Raney. La 2-bencil-4-metilciclohexilamina hierve a 130-132° (2 Torr). La 2-bencil-4-metilciclohexilamina se puede obtener también transformando
- 25.
- 30.



el 2-bencil-4-metilciclohexanon en solución etanólica con clorhidrato hidroxilamínico en la oxima correspondiente y reduciendo ésta a continuación, asimismo en solución etanólica, a la amina libre.

5. Para la obtención del colorante propiamente dicho se calientan 50 partes de 1,4-dihidroxi-antraquinona en la forma leuco y 150 partes de 2-bencil-4-metilciclohexamina en 50 partes de isobutanol durante 50 horas a 100°. Se agregan 92 partes de nitro-
10. benceno, se aumenta la temperatura a 150° y el isobutanol se destila. La base así formada se precipita mediante la adición de etanol.

15. 10 partes de la base así obtenida se sulfonizan en 40 partes de monohidrato de ácido sulfúrico a temperatura ambiente. Se vierte entonces la masa sobre hielo, se filtra, y se lava neutro con una solución de cloruro sódico al 10%. Se obtiene un polvo azul que tinte lana en tonalidades azules tirando a verde muy brillantes con buenas solideces a la luz
20. y muy buenas solideces al mojado.

- El mismo colorante se obtiene si las 150 partes de la 2-bencil-4-metilciclohexilamina se sustituyen por la cantidad equivalente de ácido 2-bencil-4-metilciclohexilamin-sulfónico y éste se reacciona con 1,4-dihidroxi-antraquinona,
25.

EJEMPLO 2 -

- 10 partes de 1,4-dihidroxi-antraquinona en la forma leuco, 35 partes de 4-amilo terc.-2-bencilciclohexamina (obtenida por condensación de benzal
30. dehído con 4-amilo terc.-ciclohexanon, hidrogenación

322795



-10-

5. del derivado benzálico y aminización reductiva de la cetona) y 25 partes de isobutano se hierven durante 60 horas bajo reflujo a 100°. El producto de condensación se oxida y se sulfoniza según las indicaciones del ejemplo 1.

EJEMPLO DE TEÑIDO

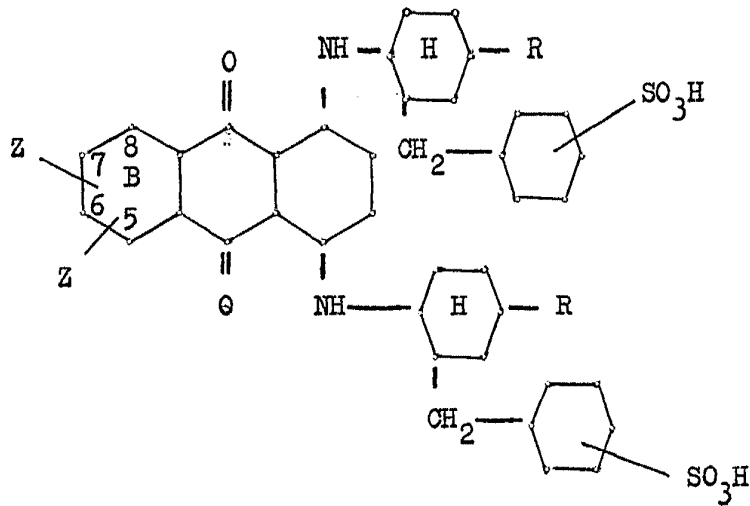
10. Un baño de teñido, compuesto de 10'000 partes de agua, 2 partes del colorante del ejemplo 1, 10 partes de sal de Glauber y 2 partes de ácido acético glacial se mezcla a una temperatura de 40 - 45° con 100 partes de lana. En el plazo de 30 minutos se calienta el baño hasta hervir y el baño se deja durante otros 30 minutos a temperatura de ebullición. Después de este tiempo se agregan nuevamente 2 partes de ácido acético glacial al baño de teñido y se termina el teñido después de hervir durante otros 30 minutos. La tela de lana extraída se enjuaga y se seca.

15. Está teñida en un azul tirando a verde muy brillante y posee muy buena solidez al lavado así como muy buena solidez al batanado ácido y alcalino; también las demás solideces al mojado, tales como al agua, al agua de mar, al sudor y al frote son excelentes.

20. En la tabla a continuación se indican otros colorantes que se pueden obtener según las indicaciones de los ejemplos 1, 2 y 3. Corresponden a la fórmula

322795

-11-



en la cual R y Z tienen el significado arriba
indicado y las cifras indican la posición de los sus-
tituyentes Z.

322795



-12-

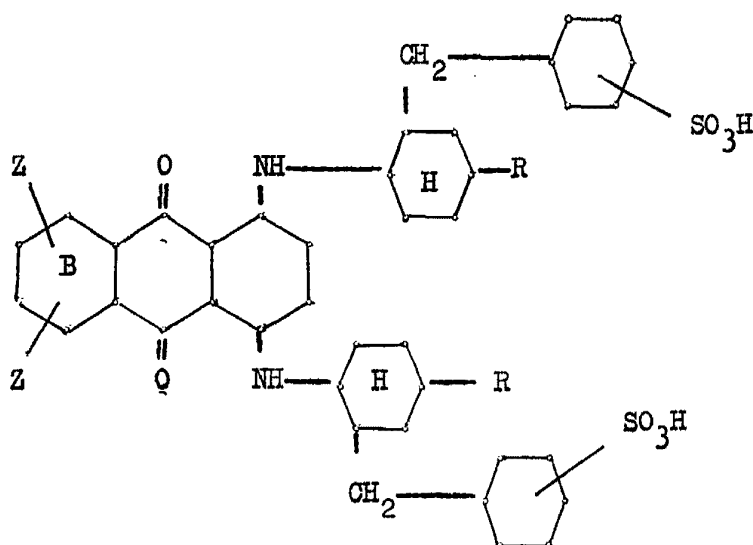
T A B L A A

Ejemplo nº	5	6	7	8	R	Tonalidad de color del te- ñido sobre lana
3	H	H	H	H	etilo	azul
4	H	H	H	H	butilo terc.	id.
5	H	H	H	H	iso-octilo	id.
6	H	Cl	Cl	H	metilo	azul tirando a verde
7	H	Cl	Cl	H	amilo terc.	id.
8	Cl	H	H	Cl	butilo	id.
9	Cl	Cl	Cl	Cl	metilo	id.
10	OH	H	H	OH	metilo	id.
11	H	Br	Br	H	metilo	id.
12	H	H	H	H	clorometilo	id.
13	H	H	H	H	cloroetilo	id.
14	H	H	H	H	hidroxietilo	id.
15	H	H	H	H	hidroxipropilo	id.
16	H	H	H	H	hidroxibutilo	id.
17	H	H	H	H	cianetilo	id.
18	H	H	H	H	metoxi	id.
19	H	H	H	H	etoxi	id.

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 su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente presentadas en Suiza nº 1873 de 11 de febrero de 1.965 y adición nº 227/66 de 7 de enero de 1.966
5. acogándose, 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 Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES DE LA SERIE ANTRAQUINONICA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

1ª - Procedimiento para la obtención de colorantes de la serie antraquinónica de fórmula



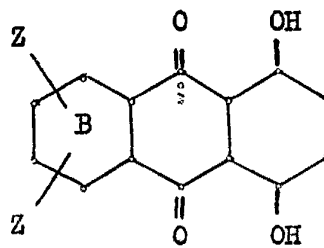
322795



-14-

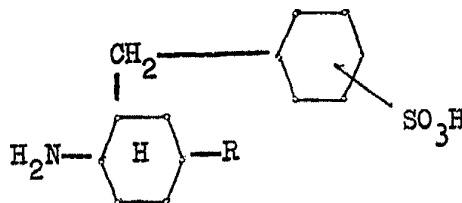
en la cual R significa un resto alquilo o alcoxi, en caso dado sustituido, y Z un átomo de hidrógeno, cloro o bromo o el radical hidroxilo, y el anillo B puede estar ulteriormente sustituido, caracterizado porque, o bien 1 Mol de un compuesto de fórmula

5.



(IIa)

ó 1 Mol de la forma leuco de un compuesto de fórmula (IIa) ó 1 Mol de una mezcla de un compuesto de fórmula (IIa) y de su forma leuco se hacen reaccionar con 2 Moles de un compuesto de fórmula

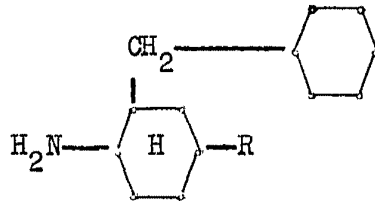


(V)

10. o porque en 1 Mol de un compuesto de fórmula (IIa) ó 1 Mol de la forma leuco de un compuesto de fórmula (IIa) ó 1 Mol de una mezcla de un compuesto de fórmula (IIa) ó de su forma leuco se hacen reaccionar con 2 Moles de un compuesto de fórmula

322795

-15-



(VI)

y el producto de reacción se sulfoniza.

2ª - Procedimiento para la obtención de colorantes de la serie antraquinónica, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

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

Madrid, 9 FEB. 1966

S. A. N. D. O. Z., A.G.,

L. GOMEZ Y MODET
R. P. ...
...ndez Rulz