

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dd 23918 - SPAIN.

403 129

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



Int. Cl.²: C 09 B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES
ANTRAQUINONICOS.

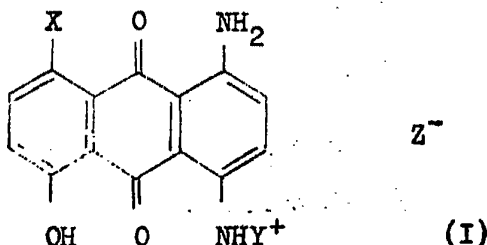
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

5. Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de colorantes antraquinónicos que son valiosos para teñir materiales poliméricos en forma de fibras, películas, hilos o cintas y, en particular, para teñir materiales poliméricos consistentes en poliésteres, poliamidas y



polímeros y copolímeros de acrilonitrilo o diciano, todos ellos modificados con ácido.

De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de colorantes antraquinónicos, libres de grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico, de fórmula:



en la que X es un grupo nitro o amino, Y⁺ es un grupo orgánico que contiene un grupo catiónico, y Z⁻ es un anión.

10. Como grupos que pueden estar representados por Y⁺ se mencionan especialmente los grupos del tipo -A-Q⁺ en donde Q⁺ es el grupo catiónico y A es un grupo que enlaza el grupo catiónico con el grupo amino.

15. Como ejemplos de grupos catiónicos se mencionan los grupos amonio cuaternario, ciclamonio, hidrazinio, sulfonio, isotiouronio, hidroxilamonio eterificado y grupos fosfonio que estarán asociados con el anión.

20. Como grupos amonio cuaternario se mencionan los grupos de fórmula -NR¹R²R en la que R, R¹ y R² representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o, preferiblemente, un grupo alquilo o cicloalquilo o un derivado sustituido de los mismos. Como grupos alquilo o alquilo sustituido que pueden estar representados por R, R¹ y R² se mencionan, por ejemplo, en particular el grupo metilo pero también los grupos etilo, β-hidroxietilo y bencilo.

25. Por grupos ciclamonio se quiere dar a entender grupos heterocíclicos que contienen en el anillo un átomo de ni-



trógeno cuaternizado a través del cual el anillo está preferiblemente, pero no necesariamente, unido al resto de la molécula. Como ejemplos de tales grupos se mencionan los grupos N-alquil- (tal como N-metil-)piperidinio y morfolinio y, particularmente, los grupos heterocíclicos aromáticos tales como piridinio, quinolinio e isoquinolinio.

5.

Si se desea, los grupos heterocíclicos aromáticos pueden estar unidos a través de un átomo de carbono del anillo heterocíclico, por ejemplo, un grupo N-metilpiridinio unido a través de la posición 4. Estos sistemas heterocíclicos pueden estar sustituidos opcionalmente, por grupos alquilo, y pueden contener heteroátomos adicionales al átomo de nitrógeno cuaternizado.

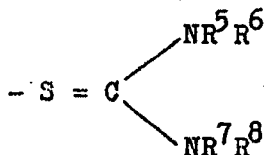
10.

Por grupos sulfonio se quiere dar a entender grupos de fórmula $\text{-SR}^3\text{R}^4$ en donde R^3 representa un radical alquilo o alquilo sustituido, tal como metilo o etilo, R^4 representa un radical alquilo o alquilo sustituido, tal como metilo, etilo o β -hidroxietilo, un radical cicloalquilo tal como ciclohexilo, un radical aralquilo tal como bencilo o un radical alquilo tal como fenilo o p-tolilo.

15.

20.

Por grupos isotiouronio se quiere dar a entender grupos que en una de sus formas resonantes pueden estar representados por la fórmula:



25.

en la que R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo o hidrocarburo sustituido o R^5 y R^7 pueden formar conjuntamente un radical alquileno.



- Como ejemplos de radicales hidrocarburo e hidrocarburo sustituido que pueden estar representados por R^5 , R^6 , R^7 y R^8 se mencionan los radicales alquilo tales como metilo y etilo, los radicales alquilo sustituido tales como β -hidroxietilo, los radicales cicloalquilo tal como ciclohexilo, los radicales aralquilo tal como bencilo y los radicales arilo tal como fenilo y p-tolilo. Como ejemplo de un radical alquileno que puede estar formado por R^5 y R^7 conjuntamente, se menciona el radical etileno. En este caso se forma un anillo imidazolilo.

15. Por grupos hidrazinio se quiere dar a entender grupos de fórmula $-NR^9R^{10}-NR^{11}R^{12}$ en la que R^9 representa un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo o fenilo, opcionalmente sustituido, o junto con R^{10} y el átomo de nitrógeno adyacente forma un sistema heterocíclico.

20. R^{11} representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido o un radical acilo que puede formar un anillo con R^{12} y N ó cuando R^9 y R^{10} son distintas a un radical fenilo.

25. R^{12} representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido o un radical acilo.

30. Por grupos fosfonio se quiere dar a entender grupos de fórmula $-PR^{13}R^{14}R^{15}$ en la que R^{13} , R^{14} y R^{15} son radicales orgánicos, que pueden ser iguales o diferentes, teniendo cada uno de ellos un átomo de carbono enlazado directamente al átomo de fósforo. Como ejemplos de radicales orgánicos que pueden estar representados por R^{13} , R^{14} y R^{15} se mencionan los radicales alifáticos, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, clorometilo, hidroximetilo y β -hidroxietilo, los radicales aromáticos, por ejemplo,



fenilo, naftilo, p-tolilo y p-clorofenilo, los radicales aralquilo, por ejemplo, bencilo y los radicales heterocíclicos, por ejemplo, 2-tienilo.

5. Como aniones asociados con el grupo catiónico pueden mencionarse, por ejemplo, los aniones inorgánicos, tales como cloruro, bromuro, yoduro, tetraclorozincato, bisulfato, acetato o sulfato, sulfamato, fosfato, borato, o los aniones orgánicos tales como metosulfato, metilsulfato y p-tolil-sulfonato. En los casos en los cuales el anión es polivalente,
10. los colorantes solubles en agua contendrán una proporción molar correspondiente de la parte catiónica del colorante.

- El grupo de enlace A puede ser un grupo alifático tal como un grupo alquilenlo y que puede contener un heteroátomo en la cadena, o un grupo cicloalifático, arileno o heterocíclico, cualquiera de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, o combinaciones de tales grupos. Como ejemplos específicos de tales grupos se mencionan: etileno,
15. propileno, m-fenileno, p-fenileno, p-C₆H₄.O.C₂H₄., p-CH₂.C₆H₄., p-C₆H₄.CH₂., p-C₆H₄.NH.CO.CH₂., 6-metil-m-C₆H₃.CH₂., 6-metoxi-m-C₆H₃.CH₂., 6-metil-m-C₆H₃.CH₂.NH.CO.CH₂., 6-metoxi-m-C₆H₃.CH₂.NH.CO.CH₂., p-C₆H₄.C₂H₄., p-C₆H₄.O-p-C₆H₄., p-C₆H₄.S.p-C₆H₄., p-C₆H₄.CH₂-p-C₆H₄., C₂H₄.O.C₂H₄. y p-C₆H₄.NR¹⁶.C₂H₄, en donde R¹⁶ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, aralquilo o arilo, opcionalmente sustituido.

25. En la lista anterior, C₆H₄ representa un grupo fenileno y C₆H₃ representa un grupo fenileno sustituido, las letras m- y p- indican que las partes antraquinónicas y catiónicas de la molécula están unidas a través de las posiciones que tienen una relación meta o para entre sí.

30. Los colorantes preferidos son aquellos en los cuales



el grupo Y^+ es un grupo del tipo $-A-Q^+$ en donde o bien A es un grupo m- ó p-fenileno unido por una parte directamente al grupo imino y por otra parte a un grupo amonio cuaternario o ciclamonio a través de un grupo alifático bivalente, o bien A es un grupo m- ó p-fenileno unido por una parte directamente al grupo imino y por otra parte directamente a un grupo amonio cuaternario en el cual los otros sustituyentes presentes en el átomo de nitrógeno cuaternario son grupos alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

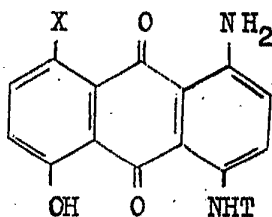
10. Como ejemplos de colorantes específicos de la invención, se mencionan los colorantes en los cuales X , Y^+ y Z^- tienen los siguientes valores:

	<u>X</u>	<u>Y⁺</u>	<u>Z⁻</u>
	nitro	m-trimetilamoniofenilo	cloruro
15.	amino	"	"
	"	p-(trimetilamonioetil)fenilo	"
	nitro	"	"
	"	p-trimetilamonio bencilo	"
	amino	p-trimetilamonio bencilo	"
20.	"	γ-trimetilamonio propilo	"
	nitro	"	"
	"	γ-metiletilsulfonio propilo	"
	amino	"	"
	"	p-dimetilsulfoniofenilo	"
25.	nitro	"	"
	"	p-(piridinio-N-acetilamino)-fenilo	tetracloro-zincato
	amino	"	"
	"	p-(piridinio-N-etoxi)-fenilo	bromuro
30.	nitro	"	"



	<u>X</u>	<u>Y</u> ⁺	<u>Z</u> ⁻
	nitro	p-(N-etil-N-trimetilamonio-etilamino)-fenilo	cloruro
	amino	"	"
5.	"	p-(tris-(β-oxietilamonioetoxi)-fenilo	"
	nitro	"	"
	"	p-(dimetilbencilamonioetil)-fenilo	"
	amino	"	"
10.	NO ₂	4-metil-3-(tetrametilisotiuronio-metil)fenilo	"
	NO ₂	4-metoxi-3-piridinometilfenilo	"
	NO ₂	4-metil-3-(piridinioacetilamino-metil)fenilo	"
	NO ₂	4-metil-3-(4'-dimetilaminopiridinio-metil)fenilo	"
15.	NH ₂	p-(dimetilhidrazinioetoxi)fenilo	"

El procedimiento de la invención para preparar los citados colorantes, comprende la alquilación de un colorante de fórmula:



(II)

20. en la que T es un grupo orgánico que contiene un grupo amino primario, secundario o terciario, un grupo sulfuro-éter o un grupo dialquifosfina. Agentes alquilantes adecuados son los haluros de alquilo, tales como yoduro de metilo, yoduro de etilo o bromuro de etilo, haluros de cicloalquilo, haluros de aralquilo tales como cloruro de bencilo, sulfatos de alquilo tales como sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo y sulfato de diisopropilo y ésteres arilsulfónicos tales como p-to-
- 25.



luenosulfonato de metilo, etilo y butilo.

5. La alquilación puede efectuarse en un disolvente orgánico, tal como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, nitrobenceno, acetona, tetracloruro de carbono, tetracloroetano, ó β -etoxietanol, pero en ciertos casos es posible e incluso preferible utilizar un medio consistente en el agente de alquilación o en agua o un disolvente orgánico acuoso. El agente de alquilación se utiliza preferiblemente en un considerable exceso, por ejemplo, 6 moles por cada mol de colorante, aproximadamente. Es deseable añadir también un agente
10. aceptor de ácidos, tal como óxido de magnesio o carbonato sódico. Las temperaturas adecuadas para la alquilación son de 20 a 150°C.

15. Cuando la alquilación se efectúa en disolventes orgánicos, el colorante, junto con cualquier exceso de agente aceptor de ácido, es normalmente insoluble y puede aislarse por filtración, y separarse del agente aceptor de ácido por extracción con agua y salificación o mediante extracción con etanol caliente seguido por enfriamiento para precipitar el
20. colorante.

25. Los colorantes apropiados para utilizarse en el proceso de alquilación son aquellos en los cuales T es m- ó p-aminofenilo, dimetilaminopropilo, p-dimetilaminometilfenilo, p-dimetilaminobencilo, p-dimetilaminoetoxifenilo, p-metilmercaptofenilo y etilmercaptopropilo, siendo X un grupo nitro o amino, según el caso.

30. Los colorantes de la invención son valiosos para la obtención de tonalidades azul verdosas brillantes sobre materiales poliméricos en forma de materiales textiles, aplicando los colorantes a partir de un baño de teñido acuoso. Los colo-



rantes son particularmente valiosos para su aplicación a polí-
meros y copolímeros de acrilonitrilo y de dicianoetileno y
poliésteres, poliamidas y ésteres de celulosa. Los materiales
poliméricos pueden estar modificados, por ejemplo modificados
con ácidos.

5.

Los colorantes de la invención pueden aplicarse a
materiales de poliamida, éster de celulosa o en particular a
materiales de poliacrilonitrilo o polidicianoetileno a partir
de baños de teñido ácidos, neutros o ligeramente alcalinos
(es decir, pH de 3 a 8) a temperaturas comprendidas entre 40
y 120°C y preferiblemente entre 80 y 120°C o mediante técni-
cas de estampación empleando pastas de estampación espesas.

10.

Sobre poliacrilonitrilo, en especial cuando el poli-
acrilonitrilo ha sido modificado para que contenga grupos áci-
dos, se obtienen materiales textiles que poseen brillantes
tonalidades azul verdosas que se distinguen por su buena so-
lidez a la humedad y a la luz.

15.

Los colorantes son también particularmente valiosos
para teñir, con preferencia a partir de baños de teñido neu-
tros, materiales poliméricos de poliamidas y poliésteres que
están modificados para contener grupos ácidos.

20.

La invención se ilustra, pero no se limita, por
los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y por-
centajes se indican en peso, a menos que se especifique lo con-
trario.

25.

EJEMPLO 1

Se suspenden 2 partes de un compuesto de antraqui-
nona de fórmula II, en la que X es un grupo nitro y T es un
grupo p-aminofenilo, y 2 partes de óxido de magnesio, en 100
partes de acetona y la mezcla resultante se agita y calienta

30.



- a ebullición. Se añaden entonces 7,8 partes de sulfato de dimetilo y la mezcla se agita y calienta bajo reflujo durante 22 horas. La mezcla se filtra en caliente y el residuo se lava con un poco de acetona y se extracta con 3 x 100 partes de agua hirviendo. El extracto acuoso combinado se trata a temperatura ambiente con una parte de cloruro de zinc y 30 partes de cloruro sódico. El colorante precipitado, que tiene la fórmula I en la que X es un grupo nitro, Y⁺ es un grupo p-trimetilamoniofenilo y Z⁻ es un anión tetraclorozincato, se filtra, se lava con un poco de salmuera al 10 % y se seca.
5. El producto, cuando se aplica a fibras de poli-acrilonitrilo, a partir de un baño de teñido neutro o débilmente ácido, produce una tonalidad azul verdosa atractiva con excelentes propiedades de solidez.
10. El compuesto de antraquinona empleado como material de partida en el ejemplo anterior, se obtiene a partir de la reacción de 4-nitro-5-aminocrisazina con p-fenilendiamina en fenol, empleando borato de butilo como catalizador.
15. Los siguientes colorantes de fórmula I pueden prepararse de forma similar cuaternizando las correspondientes aminoantraquinonas de fórmula II.
- 20.

Ejemplo	X	Y ⁺	Z ⁻	Tonalidad sobre poliacrilonitrilo
2	nitro	m-trimetilamoniofenilo	tetraclorozincato	azul-verdosa
3	"	p-(4'-trimetilamoniofenilmetilo)fenilo	"	"
4	"	p-(4'-trimetilamoniofenoxi)fenilo	cloruro	"
5	"	5-metildietilamonio-2-metoxifenilo)	"	"

403129

- 11 -



Ejemplo	X	Y ⁺	Z ⁻	Tonalidad sobre poliacrilonitrilo
6	nitro	3-trimetilamonio-4-metoxifenilo	cloruro	azul-verdosa
7	"	o-trimetilamonio-fenilo	"	"
8	amino	p-trimetilamonio-fenilo	bromuro	"
9	"	m-trimetilamonio-fenilo	cloruro	"
10	"	p-(4'-trimetilamoniofenoxi)-fenilo	"	"
11	nitro	p-trimetilamonio-metilfenilo	"	"
12	"	p-trietilamonio-metilfenilo	"	azul
13	"	γ-trimetilamonio-propilo	metosulfato	"
14	"	β-trietilamonio-metilo	cloruro	"
15	"	p-(β-trimetilamonioacetoxi)fenilo	bromuro	azul-verdoso

EJEMPLO 16

Una mezcla de 2,8 partes de un compuesto de antraquinona de fórmula II en la que X es un grupo nitro y T es un grupo p-metilmercaptofenilo y 6,7 partes de sulfato de dimetilo, se calienta a 105-110°C, durante 10-15 minutos, se enfría a temperatura ambiente, se diluye con 100 partes de acetona, se filtra y el residuo se disuelve en 180 partes de agua, formándose una solución azul verdosa. Esta solución se salifica con 27 partes de cloruro sódico y 1 parte de cloruro de zinc. Después de agitar durante 10 minutos a temperatura ambiente, se recoge un colorante que tiene la fórmula I



en la que X es un grupo nitro, Y⁺ es un grupo p-dimetilsulfoniofenilo y Z⁻ es un anión tetraclorozincato, lavándose a continuación dicho colorante con un poco de salmuera al 20 % y secándose a 40°C.

5. El producto, cuando tiñe poliacrilonitrilo a partir de baños de teñido neutros o debilmente ácidos, produce unos teñidos azul verdosos brillantes.

10. El compuesto de antraquinona empleado como material de partida en este ejemplo se obtiene a partir de la condensación de 4-nitro-5-aminocrisazina y p-tiocanisisidina en fenol, en presencia de ácido bórico.

EJEMPLO 17

15. Se calienta a 105°C, durante 30 minutos, una mezcla de 0,85 partes de un compuesto de antraquinona de fórmula II, en la que X es un grupo amino y T es un grupo p-metilmercaptofenilo, y 3,3 partes de sulfato de dimetilo. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y la masa solidificada se enlecha con 20 partes de éter con el fin de separar el exceso de sulfato de dimetilo. Después de decantar el éter, el residuo sólido se disuelve en 100 partes de agua y la solución azul verdosa resultante se filtra y salifica con 25 partes de cloruro sódico y 1 gramo de cloruro de zinc. El colorante precipitado, que se recoge y se lava con un poco de salmuera al 20 %, tiene la fórmula I en la que X es un grupo amino, Y⁺ es un grupo p-dimetilsulfoniofenilo y Z⁻ es un anión tetraclorozincato.

25. El producto anterior, cuando tiñe fibras acrílicas a partir de baños de teñido neutros o debilmente ácidos, produce tonalidades azul verdosas.

30. El compuesto de antraquinona empleado como material de partida en el ejemplo anterior se obtiene a partir de la



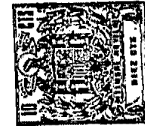
reducción con sulfuro sódico de la 4-nitroantraquinona correspondiente (empleada como material de partida en el ejemplo 16).

- Los siguientes colorantes de fórmula I pueden prepararse de forma similar cuaternizando las correspondientes antraquinonas con grupos sulfuro-éter de fórmula II.
- 5.

Ejemplo	X	Y ⁺	Z ⁻	Tonalidad sobre poliacrilonitrilo
18	nitro	p-metilbencilsulfoniofenilo	cloruro	azul-verdosa
19	"	m-etilbencilsulfoniofenilo	"	"
20	"	p-(metilfenilsulfonio metil)fenilo	"	"
21	amino	p-etilbencilsulfoniofenilo	"	"
22	nitro	p-etilmetilsulfoniofenilo	"	"

Los colorantes de antraquinona de tipo II pueden tratarse con ácido, y utilizarse como una sal en el teñido de fibras acrílicas. Ejemplos de estos colorantes de fórmula I se indican a continuación.

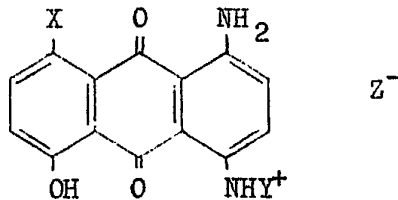
Ejemplo	X	Y ⁺	Z ⁻	Tonalidad sobre poliacrilonitrilo
23	NO ₂	p-dimetilaminometilfenilo protonado	cloruro	azul-verdosa
24	"	γ-dimetilaminopropilo protonado	tetracloro-zincato	azul
25	"	β-dietilaminoetilo protonado	"	"
26	NH ₂	p-dietilaminometilfenilo protonado	cloruro	azul-verdosa



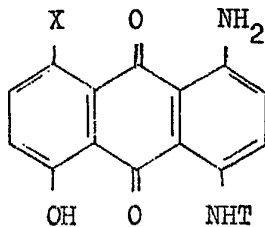
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el No. 16623/71 de 24 de mayo de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES ANTRAQUINONICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos, de fórmula general:



en la que X es un grupo nitro o amino, Y es un grupo orgánico que contiene un grupo catiónico y Z⁻ es un anión; caracterizado porque comprende alquilar un colorante de fórmula:



en la que T es un grupo orgánico que contiene un grupo amino primario, secundario o terciario, un grupo sulfuro éter o un

403 129

- 15 -



372

grupo dialquilfosfina y X es un grupo amino o nitro.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alquilación se realiza en presencia de un agente aceptor de ácido.

5.

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

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid,

16 NOV. 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

A. GOMEZ ACEBO Y MONE
Ingeniero de Camión y Camión