

407542

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dd.24376-SPAIN.

Int. Cl. ² <u>CO9B</u>



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES ANTRA
QUINONICOS SOLUBLES EN AGUA.

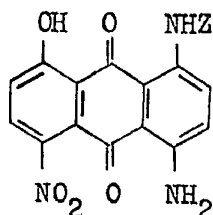
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres. S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimiento
para preparar colorantes antraquinónicos y, más particular
mente, para preparar colorantes antraquinónicos solubles en
agua.

5. De acuerdo con la invención, se proporciona un pro



cedimiento para la preparación de colorantes antraquinónicos solubles en agua, que tienen la fórmula general:



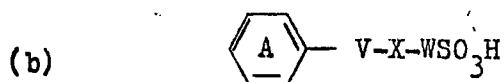
en la que Z representa un residuo hidrocarburo opcionalmente sustituido que lleva como mínimo un grupo semiéster de ácido sulfúrico o un grupo ácido sulfónico, que comprenden hacer reaccionar 1,8-dihidroxi-4-amino-5-nitroantraquinona, con una amina primaria de fórmula:



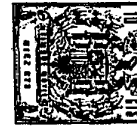
10. en presencia de ácido bórico, o su anhídrido, o un derivado de los mismos, y una base orgánica secundaria o terciaria o un disolvente polar.

La amina primaria empleada en el proceso de la invención tiene como mínimo un grupo semiéster de ácido sulfúrico o un grupo ácido sulfónico unido a un residuo hidrocarburo opcionalmente sustituido. Como ejemplos de sustituyentes que pueden estar representados por Z, se mencionan los siguientes:

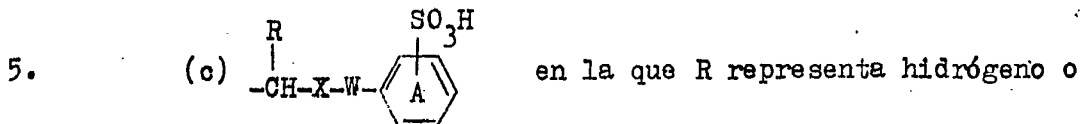
15. (a) $\begin{array}{c} R \\ | \\ -CH-X-WSO_3H \end{array}$ en la que R representa hidrógeno o alquilo, X representa alquileno opcionalmente sustituido y W representa -O- ó un enlace directo,



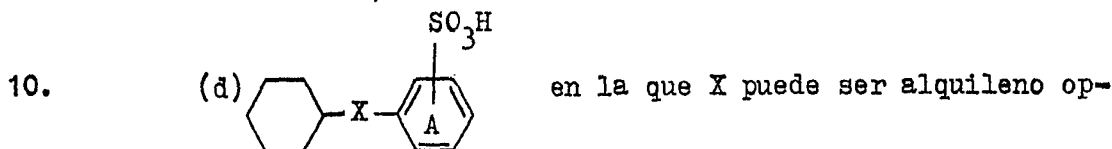
en la que X representa alquileno opcionalmente sustituido, en especial etileno, V representa un enlace directo, -O-,



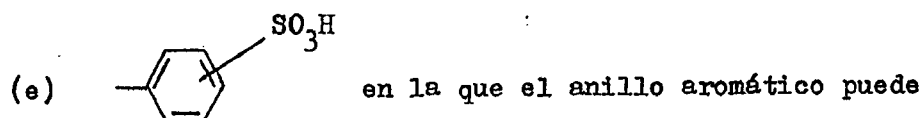
-S- ó -NQ- en donde Q es hidrógeno o alquilo inferior, W representa -O- ó un enlace directo y el anillo aromático A puede estar opcionalmente sustituido por alquilo, alcoxi, hidroxilo o halógeno,



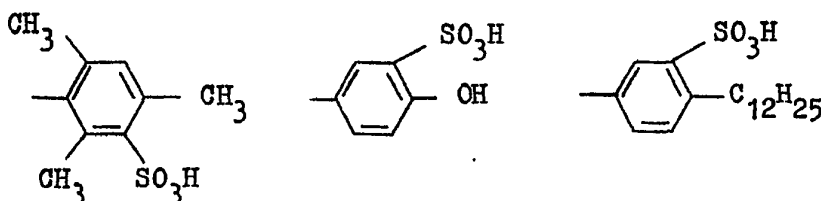
alquilo, X representa un enlace directo o alquileno opcionalmente sustituido, W representa -O- o un enlace directo y el anillo aromático A puede estar opcionalmente sustituido por alquilo, alcoxi o hidroxilo,



cionalmente sustituido, el anillo aromático A puede estar opcionalmente sustituido por alquilo o alcoxi y el anillo ciclohexilo puede estar opcionalmente sustituido,



15. estar sustituido opcionalmente, por ejemplo, por alquilo, alcoxi, hidroxilo, nitro, acilamino y halógeno, por ejemplo:



Como ejemplos de derivados de ácido bórico que pueden ser empleados en el proceso, se mencionan los compuestos de fórmula $(MO)_3B$ en la que M es un radical alquilo o arilo; y como ejemplos específicos de tales compuestos pueden mencionarse: borato de tri-n-propilo, borato de tri-

20.



- n-butilo, borato de tri-sec-butilo, borato de tri-n-amilo, borato de tri-n-hexilo, borato de tri-fenilo, borato de tri-p-metilfenilo y borato de tri-p-clorofenilo. Es preferible utilizar entre 1 y 3 moles del ácido bórico o derivado del mismo por cada mol de la 1,8-dihidroxi-4-amino-5-nitroantraquinona.
- 5.
- La base orgánica a utilizar en el proceso de la invención puede ser una amina alifática, cicloalifática, arilalifática o aromática, secundaria o terciaria, o una base heterocíclica. Ejemplos de bases adecuadas incluyen
10. piridina, piperidina, morfolina, trimetilamina y N,N-dimetilanilina. En general, la cantidad de base empleada deberá ser del orden de 0,1 a 10 moles, basado en la 1,8-dihidroxi-4-amino-5-nitroantraquinona.
15. Los disolventes polares que pueden ser empleados en el proceso de la invención incluyen dimetilformamida y dimetilsulfóxido, los cuales pueden utilizarse en cantidades que oscilan desde 0,1 moles a un gran exceso, basado en la 1,8-dihidroxi-4-amino-5-nitroantraquinona.
20. Como ejemplos específicos de aminas primarias de fórmula ZNH_2 , pueden mencionarse: ácido anilina-2-, -3- ó 4-sulfónico, ácido anilina-2,5-, 2,4 ó 3,5-disulfónico, ácido 5-acetilaminoanilina-2-sulfónico, ácido 4-acetilaminoanilina-2-sulfónico, ácido 2-cloroanilina-5-sulfónico,
25. ácido 3-cloroanilina-5-sulfónico, ácido 4-cloroanilina-3-sulfónico, ácido 2,5-dicloroanilina-4-sulfónico, ácido 2-anisidina-4-sulfónico, ácido 4-anisidina-2-sulfónico, ácido 4-hidroxianilina-3-sulfónico, ácido 4-hidroxianilina-2-sulfónico, ácido 4-dodecilenilina-3-sulfónico y 4- β -sulfatoetoxianilina.
- 30.

407542

- 5 -



5. En el procedimiento de la invención, los ingredientes de la mezcla de reacción pueden agitarse entre sí convenientemente, con preferencia a una temperatura comprendida entre 50°C y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, durante un tiempo que normalmente es del orden de 15 minutos a 30 horas.

10. Los colorante obtenidos mediante el proceso de la presente invención son adecuados para teñir materiales textiles de poliamidas, en particular materiales textiles de poliamidas sintéticas tales como materiales de polihexametileno adipamida, sobre los cuales proporcionan unos teñidos brillantes que poseen elevadas propiedades de solidez a la luz y a la humedad. Los colorantes pueden aplicarse mediante los métodos ya descritos para la aplicación de colorantes ácidos solubles en agua a materiales de poliamida.

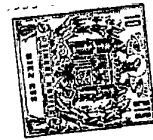
15. La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes se expresan en peso.

EJEMPLO 1

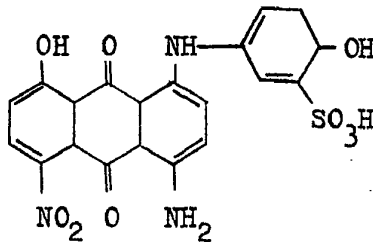
20. Una mezcla de 4,05 partes de ácido bórico, 20,5 partes de fenol y 20 partes de tolueno, se agita y se calienta a reflujo; el agua formada se separa por destilación azeotrópica. Después de enfriar a 95°C, se añaden 1,5 partes de piridina seguido por 9,2 partes de ácido 4-hidroxianilina-3-sulfónico y 6,8 partes de 1,8-dihidroxi-4-amino-5-nitroantraquinona. La mezcla se calienta entonces a 125°C y se agita durante 3 horas a 125-130°C. Después de enfriar a 80°C, se añaden 80 partes de metanol y el producto precipitado se filtra y se lava con 100 partes de metanol. El producto se

25. agita en 250 partes de agua caliente y se filtra. El coloran

30.



te cristalino obtenido tras enfriar los filtrados, y que tiene la fórmula:

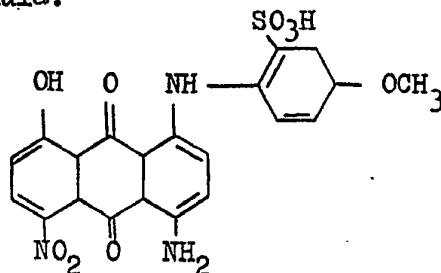


se recoge y se seca.

5. El colorante, cuando se aplica a fibras de poli-amida, a partir de un baño debilmente ácido, proporciona una tonalidad azul verdosa que tiene buena solidez al lavado y a la luz.

EJEMPLO 2

10. Una mezcla de 9 partes de ácido bórico, 45 partes de fenol y 20 partes de tolueno, se agita y se calienta a reflujo. El agua formada se separa por destilación azeotrópica. Después de enfriar a 95°C, se añaden 7,7 partes de piperidina seguido por 11 partes de ácido 4-metoxianilina-2-sulfónico y 15 partes de 1,8-dihidroxi-4-amino-5-nitro-antraquinona. La mezcla de reacción se agita entonces durante 3 horas a 125-130°C y se enfría a 80°C. Se añaden 80 partes de metanol y el producto precipitado se filtra y se lava con 100 partes de metanol. El producto se agita en 250 partes de agua caliente y se filtra. El colorante cristalino obtenido tras enfriar los filtrados, y que tiene la fórmula:



se recoge y se seca.

407542

- 7 -



El colorante así obtenido tiñe el nylon a partir de un baño debilmente ácido, proporcionando una tonalidad azul verdosa que tiene una solidez muy buena al lavado y a la luz.

5.

EJEMPLO 3

Una mezcla de 18 partes de ácido bórico, 90 partes de fenol y 100 partes de tolueno, se agita y se calienta a reflujo; el agua formada se separa por destilación azeotrópica. Después de enfriar a 95°C, se añaden 11 partes de ácido 4-metoxianilina-2-sulfónico y 300 partes de dimetilformamida, seguido por 15 partes de 1,8-dihidroxi-4-amino-5-nitroantraquinona. La mezcla de reacción se agita entonces durante 18 horas a 125-130°C y el producto se aísla en la forma descrita en el ejemplo 2.

15.

La siguiente tabla proporciona otros ejemplos de colorantes que se obtienen condensando 1,8-dihidroxi-4-amino-5-nitroantraquinona, empleando las condiciones descritas en los ejemplos 1 - 3 anteriores, con las aminas sulfonadas indicadas en la segunda columna, en combinación

20.

con la base o disolvente polar que se indica en la tercera columna. La cuarta columna proporciona las tonalidades obtenidas cuando los colorantes se aplican a materiales textiles de poliamida.

Ejemplo	Amina	Base/Disolvente polar	Tonalidad
4	Acido 4-hidroxianilina-2-sulfónico	Piridina	Azul-verdosa
5	Acido 4-metoxianilina-3-sulfónico	Piridina	Azul-verdosa
6	Acido anilina-2-sulfónico	Piridina	Azul

407542

- 8 -



Ejemplo	Amina	Base/Disolvente polar	Tonalidad
7	Acido anilina-3-sulfónico	Piridina	Azul
8	Acido anilina-4-sulfónico	Piridina	Azul
9	Acido 2-hidroxianilina-5-sulfónico	Piridina	Azul-verdosa
10	Acido 2-cloroanilina-5-sulfónico	Piridina	Azul
11	Acido 4-metilanilina-3-sulfónico	Piridina	Azul
12	Acido 4-metilanilina-2-sulfónico	Piridina	Azul
13	Acido 4-butilanilina-3-sulfónico	Piridina	Azul
14	Acido 4-amino-4'-metil-difenil-amina-2-sulfónico	Piridina	Azul-verdosa
15	Acido 4-nitroanilina-2-sulfónico	Piridina	Azul verdosa
16	Acido 2,3,6-trimetilanilina-5-sulfónico	Piridina	Azul
17	Acido 4-acetilaminoanilina-2-sulfónico	Piridina	Azul
18	Acido 5-acetilaminoanilina-2-sulfónico	Piridina	Azul
19	Acido 2-metoxianilina-4-sulfónico	Piridina	Azul-verdosa
20	Acido 4-metoxianilina-2-sulfónico	Dimetil formamida	Azul-verdosa
21	Acido 4-metoxianilina-2-sulfónico	Trietilamina	Azul-verdosa
22	Acido 4-metoxianilina-2-sulfónico	N,N-dimetil-anilina	Azul-verdosa
23	Acido 4-metoxianilina-2-sulfónico	Morfolina	Azul-verdosa
24	Acido 4-metoxianilina-2-sulfónico	Dimetil-sulfóxido	Azul-verdosa
25	4- β -sulfatoetoxianilina	Piridina	Azul-verdosa

407542

- 9 -



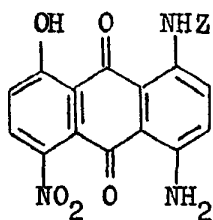
N O T A

=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son

5. 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 47.453/71 de 12 de octubre de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los
10. 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 OBTENCION DE COLORANTES ANTRAQUINONICOS SOLUBLES EN AGUA; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos solubles en agua, de fórmula general:



20. en la que Z representa un residuo hidrocarburo opcionalmente sustituido que lleva como mínimo un grupo semiéster de ácido sulfúrico o un grupo ácido sulfónico; caracterizado porque comprende hacer reaccionar 1,8-dihidroxi-4-amino-5-nitro-antraquinona, con una amina primaria de fórmula:



25. en presencia de ácido bórico, o de su anhídrido, o de un derivado del mismo, y una base orgánica secundaria o terciaria o un disolvente polar.

ME

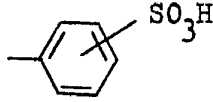
407542 - 10 -

11 OCT 1972



11

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Z es un grupo de fórmula



5. en la que el anillo aromático puede estar opcionalmente sustituido.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la base orgánica es piridina.

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente polar es dimetilformamida o dimetilsulfóxido.

5.- Procedimiento para la obtención de colorantes entraquinónicos solubles en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 OCT. 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO

Abogado Encargado de la Gestión de Patentes

013