

+09947

Case 1-7928/+

ANULADO
PATENTE DE INVENCIÓN
DE LA COMISIÓN
DE PATENTES DE SUÍZA
DE GINEBRA

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES CATIONICOS EXENTOS DE MATERIAS DE PARTIDA Y DE PRODUCTOS SECUNDARIOS" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

Int. Cl. CO9B

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de colorantes catiónicos en forma de soluciones acuosas concentradas.

- La preparación de colorantes catiónicos por
5. conversión de los colorantes fundamentales respectivos que son insolubles en agua en las sales colorantes solubles en agua se efectúa mediante tratamiento del colorante fundamental con agentes alquilantes. Esta alquilación se realiza de ordinario en disolventes orgánicos inertes
 10. de punto de ebullición alto, apolares y no miscibles con el agua, como el tetracloroetano o el clorobenceno, a temperaturas por encima de 100°C. Pero este procedimiento tiene inconvenientes cuando se efectúa en escala técnica, porque el empleo de un disolvente orgánico

implica un riesgo indeseado y además ha de procederse a una operación suplementaria para recuperar el disolvente a fin de que el procedimiento resulte económico. Por otra parte, para que la reacción se desarrolle hasta el final, es necesario la mayoría de las veces calentar el disolvente hasta su punto de ebullición y, para poder controlar la reacción, el disolvente y la torta del filtro deben ser anhidros.

El empleo de temperaturas tan altas conduce sin embargo a reacciones de descomposición con los compuestos sensibles. Para el aislamiento de los productos se propone, por ejemplo, convertir las sales colorantes en la fase acuosa por adición de agua al disolvente orgánico. Esta manera de proceder requiere grandes cantidades de agua y en consecuencia instalaciones de grandes dimensiones, para poder realizar la separación de las fases. Además, se necesitan varias operaciones de extracción, pues las sales colorantes muestran cierta solubilidad también en medio orgánico. El aislamiento de los productos por exclusión del disolvente orgánico valiéndose de una destilación requiere temperaturas elevadas, de modo que otra vez se descomponen en parte los colorantes sensibles. Lo mismo ocurre para eliminar mediante destilación con vapor de agua los disolventes que se usan hasta ahora para la alquilación. Dado que se necesitan tiempos de destilación prolongados, las sales colorantes están expuestas durante este largo tiempo a una acción térmica nociva. Por otra parte, la eliminación completa de estos disolventes orgánicos mediante destilación con vapor de

agua es difícil.

Aún cuando se cuaternice en medio acuoso, el empleo de temperaturas elevadas ocasiona la formación de impurezas alquitranadas u oleosas, que obligan a purificar el producto formado, disuelto en agua, mediante tratamiento con un coadyuvante de la filtración (como el carbón de madera) antes del aislamiento del colorante catiónico.

5.

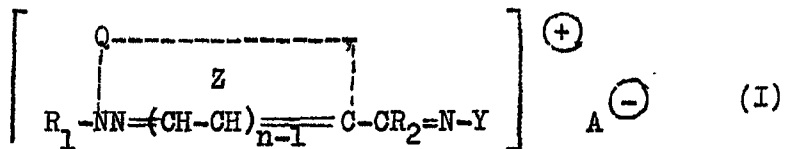
A todos los métodos conocidos hasta ahora para el aislamiento de los productos finales es común que la preparación de una solución concentrada de las sales colorantes, estable para el almacenamiento y lista para el uso, tenga que efectuarse en una fase operativa separada, pasando por la forma sólida. El invento que aquí se expone permite evitar estos inconvenientes.

10.

15.

Esta solicitud se refiere pues a un procedimiento para la preparación de colorantes catiónicos que están exentos de materias de partida y productos secundarios, que aparecen en forma pura tanto en el aspecto técnico como en el tintóreo y que corresponden a la fórmula

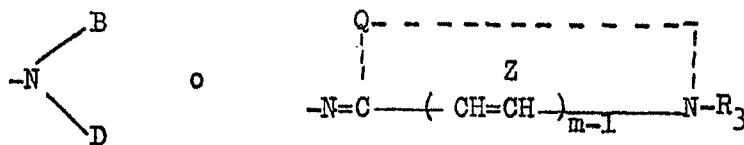
20.



en la que

25.

R_1 denota un grupo de metilo, etilo o propilo;
 R_2 es un átomo de hidrógeno o tiene uno de los significados del símbolo R_1 ;
 Y corresponde a unas de las fórmulas



donde

5. B significa un átomo de hidrógeno o un radical de peso molecular bajo alquílico, ciclohexílico, fenílico o bencílico, que puede estar substituído con grupos de ciano, nitro, carbamilo, hidroxilo, amino o alcoxilo de peso molecular bajo o con átomos de cloro o de bromo;
10. D denota un anillo fenílico o un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal al que puede estar yuxtacondensado otro anillo bencénico más, el cual puede estar substituído con átomos de cloro o de bromo o con grupos de alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo/de fenoxilo, nitro o acetilo, o bien que forma con el radical B y el átomo de nitrógeno un anillo pentagonal o hexagonal;
15. Q denota un miembro puente que además de carbono puede contener también heteroátomos y que completa a Z cuando un anillo pentagonal o hexagonal;
20. Z lleva los mismos substituyentes que D y puede contener uno o dos anillos bencénicos yuxtacondensados;

R₃ significa un radical metílico, etílico, propílico o bencílico;

cada uno de los subíndices

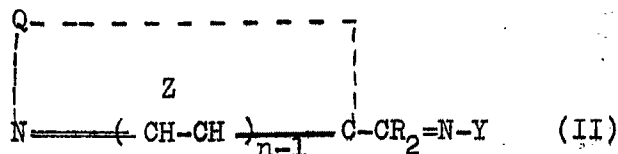
m y n es 1 o 2; y

5.

A \ominus denota un anión.

El procedimiento de este invento se caracteriza por cuaternizarse continuamente un colorante de la fórmula II

10.



en la que

Y, Q, Z, n y R₂ tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula (I),

15.

en medio acuoso, preferentemente alcalino (por ejemplo, en presencia de óxidos, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos o acetatos alcalinos o alcalinotérreos o mezclas de ellos) y a temperaturas de 5 a 75°C, con sulfato de dimetilo, de dietilo, o de dipropilo o bien con éster metílico o etílico de ácido p-toluensulfónico, manteniendo la proporción ponderal de colorante respecto a agua en la escala de 1:30 a 1:4 y añadiendo por mol de colorante una cantidad total no superior a 4 moles de sulfoéster dialquílico.

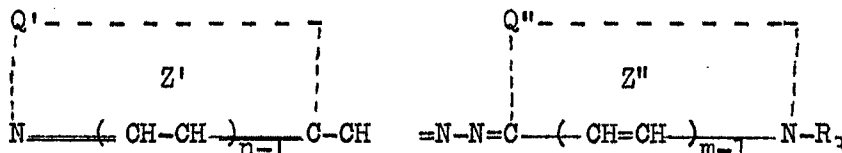
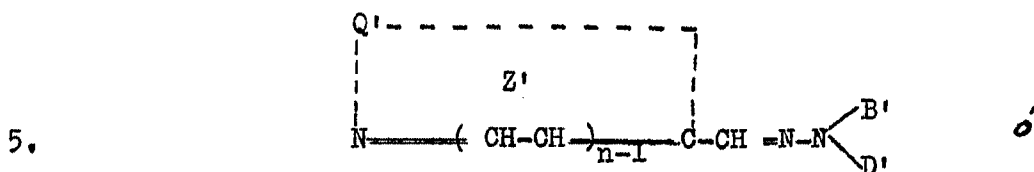
20.

La expresión "de peso molecular bajo" indica que el grupo respectivo contiene de 1 a 4, y preferentemente 1 ó 2, átomos de carbono.

En calidad de aniones entran en cuenta los de ácidos inorgánicos fuertes; por ejemplo, el cloruro, el

- bromuro, el yoduro, el nitrato, el sulfato (en particular, el hidrosulfato) y el fosfato (en particular, el dihidrofosfato). Pero también pueden entrar en consideración aniones de ácidos orgánicos, entre los cuales
5. se entienden los sulfonatos y carbonatos de arilo y alquilo, en particular el sulfonato de benceno y sus derivados substituídos con grupos de nitro, cloro, bromo, grupos de alquilo de C_1 hasta C_4 y grupos de alcoxilo de C_1 hasta C_4 , los sulfonatos de alquilo de C_1 hasta C_4 ,
10. los sulfonatos de alquilo de C_1 hasta C_4 , los aniones de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono y los benzoatos, en los que el anillo benzoico puede llevar los mismos substituyentes que en el caso de los sulfonatos de benceno. Particular importancia tienen los aniones de los semiésteres de ácido alquil-sulfúrico de peso molecular bajo, o sea que contienen de 1 a 4 átomos de carbono. Los colorantes pueden hallarse también en forma de sales dobles con haluros de metal pesado, en particular con haluros de zinc y cadmio.
15. Ejemplos de tales aniones son: el sulfonato de benceno, el sulfonato de tolueno, el sulfonato de p-metoxibenceno, el sulfonato de metano, el sulfonato de etano, el formiato, el acetato, el cloroacetato, el propionato, el lactato, el tartrato, el benzoato, el benzoato de metilo, el sulfato de metilo, el sulfato de etilo,
20. $ZnCl_3^-$ y $CdCl_3^-$.
- 25.

Preferentemente se parte en el procedimiento de este invento de colorantes de la fórmula



10. donde

Q' y Q'' denotan miembros puente, eventualmente provistos de heteroátomos, que completan a Z' y Z'' (los cuales pueden contener todavía otros sistemas cíclicos de benceno o naftalina

15. yuxtaposados) para formar anillos pentagonales o hexagonales de imidazol, triazol, tiadiazol, tiazol, oxazol o piridina;

R₃ significa un grupo de metilo, etilo o bencilo;

B' significa un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo, etilo, fenilo, bencilo o ciclohexilo;

20. D' puede ser un anillo fenílico o un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal, en cuyo caso dos átomos de D' pueden formar con el átomo de nitrógeno y dos o tres átomos de carbono de B' un anillo pentagonal o hexagonal;

25.

m y n significan cada uno 1 o 2.

Ejemplos de compuestos que pueden emplearse según el procedimiento aquí expuesto son los que se descri-

ben, por ejemplo, en la patente alemana 1 133 054 o la patente alemana 1 038 522.

5. Los compuestos básicos utilizados según este invento son preferentemente el bicarbonato sódico, el óxido de magnesio, el hidróxido sódico, el acetato sódico o el acetato potásico o mezclas respectivas.

10. Según el invento, el agente cuaternizante se aporta continuamente, en cantidad total no superior a 4 moles de sulfoéster dialquílico por mol de colorante, a una dispersión acuosa, de preferencia alcalina.

Según los componentes de la reacción, para alcanzar resultados óptimos la reacción se efectúa en una escala de pH de 5 a 12.

15. La concentración del colorante en el agua puede variar dentro de amplios límites. Se prefiere sin embargo una proporción de colorante respecto a agua en la escala de 1:30 a 1:4.

20. En la realización del procedimiento se emplean preferentemente temperaturas desde unos 5°C hasta unos 75°C. Las temperaturas preferidas se hallan en el intervalo desde unos 15°C hasta unos 40°C, o sea que no se necesitan temperaturas más altas, con sus efectos desventajosos (por ejemplo, hidrólisis).

25. En general, el procedimiento se realiza añadiendo al agua la torta de filtro del colorante, húmeda. Luego se añade de preferencia el compuesto básico y a continuación, a gotas y por ejemplo a temperatura de 20 a 25°C, sulfato de dialquilo. Terminada la reacción, se filtra y se aísla el colorante catiónico salificando y filtrando por

succión.

Es naturalmente posible variar el orden de sucesión de las adiciones; por ejemplo, pueden añadirse primeramente el agua y el sulfato de dialquilo.

5. Una ventaja del procedimiento aquí expuesto consiste en que no hay necesidad de emplear disolventes y de que se evitan todos los procesos de operación asociados con ellos. Además, el procedimiento aquí expuesto es ventajoso económicamente porque el colorante deseado se obtiene con buen rendimiento. Sorprendentemente, la cuaternización puede realizarse no sólo a temperatura mucho más baja y por lo tanto más preservadora que antes, sino también en solución mucho más concentrada de lo que es posible cuando se actúa en los medios orgánicos usuales.
10. Esto permite el aislamiento de los colorantes en condiciones mucho más preservadoras. Los productos finales están pues menos impurificados por productos de descomposición y proporcionan matices más puros en las tinturas. Pero sobre todo el nuevo procedimiento ofrece un método sencillo para llegar en una sola etapa a soluciones acuosas muy concentradas de las sales colorantes, las cuales pueden emplearse, directamente o después de dilución apropiada, como productos comerciales líquidos, estables en el almacenamiento, de los colorantes respectivos.
15. 20. 25.

Los colorantes catiónicos preparados por el procedimiento de este invento pueden utilizar para teñir materiales de la más diversa índole; por ejemplo, fibras de poliacrilonitrilo o poliéster o poliamida mo-

dificados con ácido.

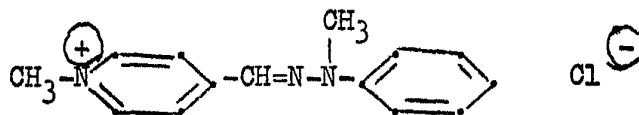
En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso, las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

5.

EJEMPLO 1

Se suspenden en 350 partes de agua 21,1 partes del producto de condensación de 4-aldehído piridínico y N-metil-N-fenilhidracina. Después de añadir 5,0 partes de óxido de magnesio, se instilan, a temperatura de 30 a 40° y agitando, 25,2 partes de sulfato de dimetilo. Se deja proseguir la agitación por 2 horas y luego se filtra la preparación. Del filtrado límpido se precipita por salificación con cloruro sódico el colorante de la fórmula

15.



20.

Este colorante tñe las materias de poliacrilonitrilo con matices amarillos de extraordinaria solidez a la luz.

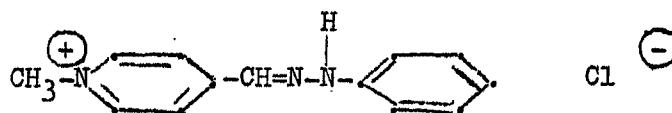
25.

Se llega a un colorante que presenta propiedades igualmente buenas si se reemplazan las 21,1 partes del producto de condensación de 4-aldehído piridínico y N-metil-N-fenilhidracina por cantidades equivalentes de los productos de condensación de 2-aldehído quinolínico, 9-aldehído acridínico, 2-aldehído benzotiazólico, 2-aldehído benzoxazólico, 2-aldehído N-metilbencimidazólico,

- 2-aldehído tiazólico o 2-aldehído oxazólico con N-fenilhidracina, N-amino-2,3-dihidroindol, N-amino-carbazol, N-ciclohexil-N-fenilhidracina, N-metil-N-piridinilhidracina, N-etil-, N-propil- o N-butil-N-fenilhidracina, N-metil-
5. N-(4'-cloro-, -bromo-, -metil-, -fenoxi-, -nitro-, -ciano-, 3'-carbonamido-, -acetilamino-, 2'-dihidroxi- o -metoxi-fenil)-hidracina.

EJEMPLO 2

10. Se suspenden en 350 partes de agua 19,7 partes del producto de condensación de 4-aldehído piridínico y fenilhidracina. Después de añadir 5,0 partes de óxido de magnesio, se instilan, a temperatura de 30 a 40º y agitando, 25,2 partes de sulfato de dimetilo. Se deja proseguir la agitación por 2 horas y luego se filtra la
15. preparación. Del filtrado límpido se precipita por salificación con cloruro sódico el colorante de la fórmula

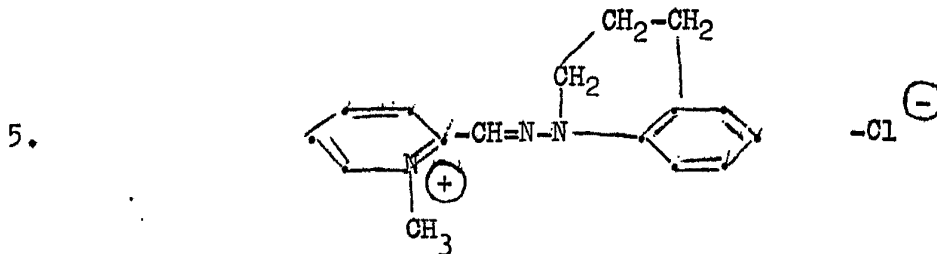


20. Este colorante tñe los materiales de poliacrilonitrilo con matices amarillos.

EJEMPLO 3

25. Se suspenden en 350 partes de agua 23,7 partes del producto de condensación de 2-aldehído piridínico y N-amino-1,2,3,4-tetrahydroquinolina. Después de añadir 8,4 partes de bicarbonato sódico, se instilan, a temperatura de 30 a 40º y agitando, 25,2 partes de sulfato de dimetilo. Se deja proseguir la agitación por dos horas y luego se filtra la preparación. Del filtrado límpido

se precipita por salificación con cloruro sódico el colorante de la fórmula

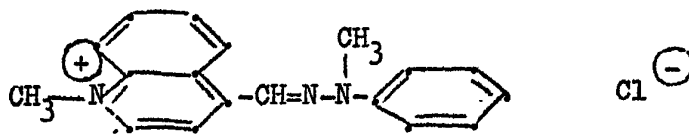


10. Este colorante tiñe los materiales de poliacrilonitrilo con matices amarillos de extraordinaria solidez a la luz.

15. Se llega a un colorante que presenta propiedades igualmente buenas si se reemplazan las 23,7 partes del producto de condensación de 2-aldehído piridínico y N-amino-1,2,3,4-tetrahidroquinolina por cantidades equivalentes del producto de condensación de N-amino-1,2,3,4-tetrahidroquinolina con aldehído piridínico, 4-aldehído piridínico, 2-aldehído quinólinico o 4-aldehído quinolínico.

20. EJEMPLO 4

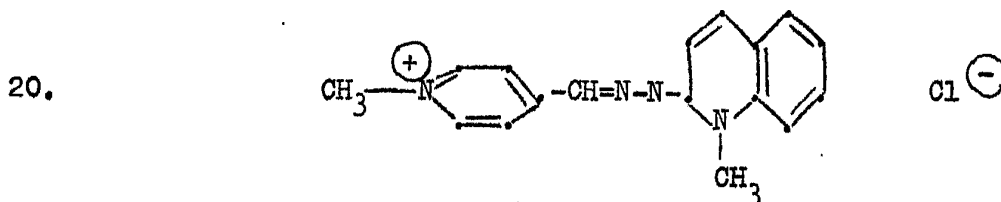
25. Se suspenden en 350 partes de agua 26,1 partes del producto de condensación de 4-aldehído quinolínico y N-metil-N-fenilhidracina. A temperatura de 30 a 40° y con agitación, durante toda la cuaternización se mantiene el pH de la solución entre 7 y 8 por adición simultánea de lejía de sosa cáustica. Se deja proseguir la agitación por dos horas y luego se filtra la preparación. Del filtrado límpido se precipita por salificación con cloruro sódico del colorante de la fórmula



5. Este colorante tiñe los materiales de poliacrilonitrilo con matices amarillos de extraordinaria solidez a la luz.

EJEMPLO 5

10. Se calientan a temperatura de 50 a 60°, agitando, 26,2 partes del producto de condensación de N-metilquinolon-2-hidrazona y 4-aldehído piridínico, junto con 250 partes de agua y 50 partes de sulfato de dimetilo. Al cabo de 3 horas se descompone por adición de amoníaco el exceso de sulfato de dimetilo y se diluye la preparación con 250 partes de agua. Se filtra en caliente la solución del colorante y del filtrado límpido se precipita por salificación con cloruro sódico el colorante de la fórmula

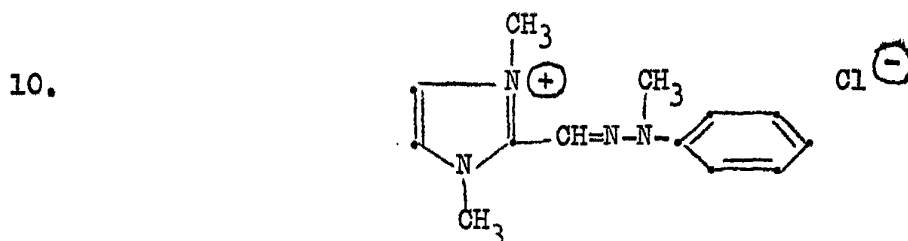


25. Este colorante tiñe los materiales de poliacrilonitrilo con matices amarillorrojizos, de buena solidez a la luz.

EJEMPLO 6

Se suspenden en 350 partes de agua 21,4 p rtes

5. del producto de condensación de 2-aldehído N-metilimidazólico y N-metil-N-fenilhidracina. Después de añadir 5,0 partes de óxido de magnesio, se instilan, a temperatura de 30 a 40° y agitando, 25,2 partes de sulfato de dimetilo. Se deja proseguir la agitación por dos horas y luego se filtra la preparación. Del filtrado limpio se precipita por salificación con cloruro sódico el colorante de la fórmula

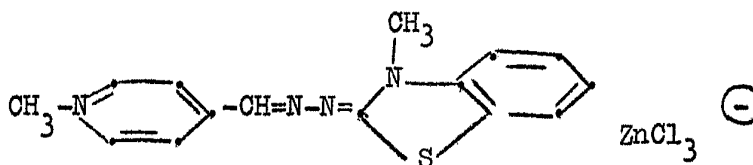


15. Este colorante tñe los materiales de poliacrilonitrilo con matices amarillos.

EJEMPLO 7

20. Se suspenden en 400 partes de agua 26,8 partes del producto de condensación de 3-metil-benzotiazolon-2-hidrazona y 4-aldehído piridínico. Después de añadir 5,0 partes de óxido de magnesio, se intilan, a temperatura de 20 a 40° y con agitación, 29,0 partes de sulfato de dimetilo. Se deja proseguir la agitación por dos horas y luego se filtra la preparación. Del filtrado limpio se precipita por salificación con cloruro sódico y zíncico el colorante de la fórmula

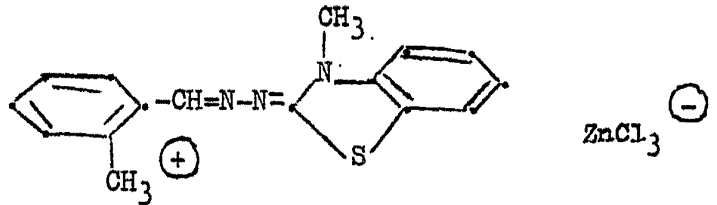
25.



5. Este colorante tiñe los materiales de poliacrilonitrilo con matices amarillo-dorados de extraordinaria solidez a la luz.
10. Se llega a un colorante que presenta propiedades igualmente buenas si se reemplazan las 26,8 partes del producto de condensación de 3-metil-benzotiazolon-2-hidrazona y 4-aldehído piridínico por cantidades equivalentes del producto de condensación de 4-aldehído piridínico con N-metil-tiazolon-, -xazon- o -benzoxazon-2-hidrazona, 1,3-dimetil-bencimidazon-, -imidazon- o -1,3,4-triazolon-2-hidrazona, N-metil-piridon- o -quinolon-4-hidrazona, N-metil-isoquinolon-1-hidrazona, 3-etil-1,3,4-tiadiazolon-2-hidrazona o 4-bencil-1,2,4-tiadiazolon-5-hidrazona.

EJEMPLO 8

20. Se suspenden en 400 partes de agua 26,8 partes del producto de condensación de 3-metilbenzotiazolon-2-hidrazona y diacetato de 2-aldehído piridínico. Después de añadir 5,0 partes de óxido de magnesio, se instilan, a temperatura de 20 a 40° y con agitación, 29,0 partes de sulfato de dimetilo. Se deja proseguir la agitación por
25. dos horas y luego se filtra la preparación. Del filtrado límpido se precipita por salificación con cloruro sódico y zincico el colorante de la fórmula



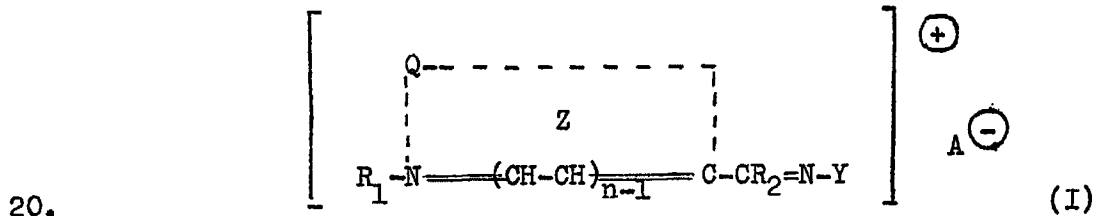
5. Este colorante tiñe los materiales de poliacrilonitrilo con matices amarillodorados de extraordinaria solidez a la luz.

= . =

N O T A

10. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 18826/71 del 23.12.71 y 16856/72 del 20.11.72.

15. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes catiónicos de materias de partida y de productos secundarios, que se hallan en forma pura tanto en el aspecto técnico como en el tintóreo y que corresponden a la fórmula I



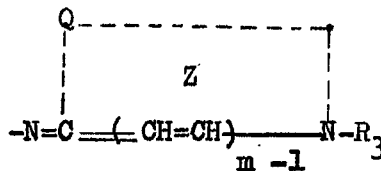
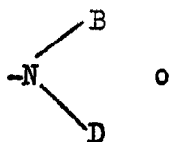
en la que

R₁ denota un grupo de metilo, de etilo o de propilo;

R_2 es un átomo de hidrógeno o tiene uno de los significados del símbolo R_1 ;

Y corresponde a una de las fórmulas

5.



donde

10. B significa un átomo de hidrógeno o un radical de peso molecular bajo alquílico, ciclohexílico, fenílico o bencílico, que puede estar substituido con grupos de ciano, nitro, carbamilo, hidroxilo, amino o alcoxilo de peso molecular bajo o con átomos de cloro o de bromo;
15. D denota un anillo fenílico o un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal al que puede estar yuxtacondensado otro anillo bencénico más, el cual puede estar substituido con átomos de cloro o de bromo o con grupos de alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo o de fenoxilo,
20. nitro o acetilo, o bien que forma con el radical B y el átomo de nitrógeno un anillo pentagonal o hexagonal;
25. Q denota un miembro puente que además de carbono puede contener también heteroátomos y que completa a Z formando un anillo pentagonal o hexagonal;
- Z lleva los mismos substituyentes que D y puede contener uno o dos anillos bencénicos

yuxtacondensados;

R_3 significa un radical metílico, etílico, propílico o bencílico;

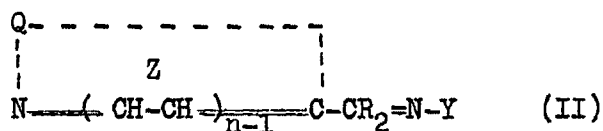
cada uno de los subíndices

5. \underline{m} y \underline{n} es 1 ó 2; y

A^{\ominus} denota un anión,

caracterizado por cuaternizarse continuamente un colorante de la fórmula II

10.



en la que

Y, Q, Z, \underline{n} y R_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula (I),

15. en medio acuoso, de preferencia alcalino, y a temperaturas de 5 a 75°C, con sulfato de dimetilo, de dietilo o de dipropilo o bien con éster metílico o etílico de ácido p-toluensulfónico y añadirse una cantidad total de 4 moles de sulfoéster dialquílico, a lo sumo, por mol de colorante.

20.

2. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse una dispersión acuosa que contiene, en concepto de compuestos básicos, óxidos, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos o acetatos alcalinos o alcalinotérreos o sus mezclas.

25.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción en un pH de 5 a 12.

quinolilo-2 o quinolilo-4, acridilo-9,
N-metilimidazolilo-2, N-metilimidazolilo-2,
N-metilbencimidazolilo-2, benzotiazolilo-2,
benzoxazolilo-2, tiazolilo-2 u oxazolilo-2;

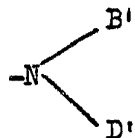
5. B' es un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo,
etilo, fenilo, bencilo o ciclohexilo;

D' es un anillo fenílico o un anillo heterocí-
clico pentagonal o hexagonal, y dos átomos
de D' pueden formar con el átomo de nitró-
geno y dos o tres átomos de B' un anillo pen-
tagonal o hexagonal; y

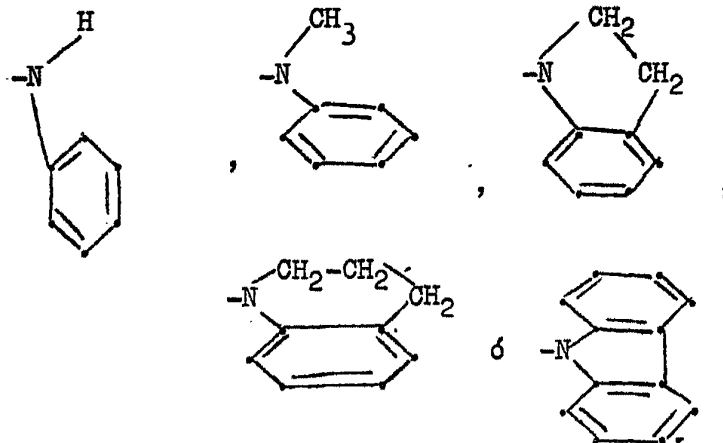
10. n significa 1 ó 2.

n significa 1 ó 2.

15. 9. Procedimiento según la reivindicación 8,
caracterizado por partirse de un colorante de la fór-
mula indicada en la reivindicación 8 en el que



20. significa un radical de la fórmula



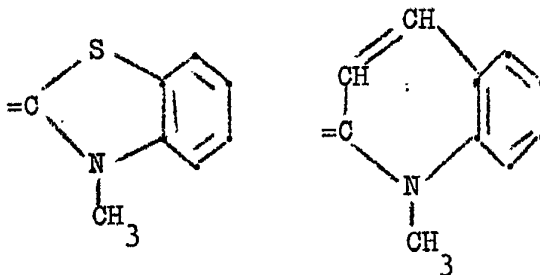
25.

30.

tiadiazolinilideno-5

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por partirse de un colorante de la fórmula indicada en la reivindicación 10 en el que
5. Q', Z' y n tienen el mismo significado que se les atribuye en la reivindicación 10, m es 1, R₃ es un grupo metílico y Q'' completa el anillo Z'' para formar el radical de la fórmula

10.



12. Procedimiento para la preparación de colorantes catiónicos exentos de materias de partida y de productos secundarios.
- 15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Diciembre de 1972

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

~~Firmado: JOSE F. NIETO~~