

PATENTE DE INVENCION

O.Z.30 267.

432841

Int. Cl.²: C07D/D06P

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SALES DE TRIACINA
CONTENIENDO GRUPOS AMONIO CUATERNARIO.-

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.-

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de sales de amonio cuaternario, especiales, que se derivan de los derivados de la 2,4,6-tris-(aminoalquilamino)-triacina y que se utilizan como retardadores en el teñido de fibras de poliacrilonitrilo aniónicas con co-

5.

lorantes básicos.

Los colorantes básicos se fijan en las fibras de poliacrilonitrilo aniónicas en forma desigual en un baño largo, cuando hay diferencias de temperatura y/o de concentración en el aparato de teñido. Bastan diferencias mínimas, ya que la velocidad de fijación de los colorantes básicos depende en forma muy marcada de la temperatura. Hasta la fecha se han intentado varios métodos para superar estos peligros de la desigualdad, a saber:

5. 1. Calentamiento sumamente lento del baño de tintura. Las desventajas son evidentes: el procedimiento requiere mucho tiempo por lo que resulta antieconómico, y además no es seguro.
10. 2. Regulación del proceso de teñido calculando de antemano una temperatura, en la que se tiñe el producto textil bajo la velocidad de agotamiento del baño definida (publicación de solicitud de patente alemana DAS 1.619.376). Este procedimiento es técnicamente muy complicado y requiere un personal muy especializado.
15. 3. Empleo adicional de agentes igualadores, que aumentan la igualación teniendo al mismo tiempo muy poca influencia sobre la afinidad de los colorantes (memoria de patente alemana 1.148.971). Aquí se trata de compuestos amónicos cuaternarios sin radicales alquilo grasos. Estos tienen la desventaja de que son poco efectivos para matices claros.
20. 4. Empleo adicional de los llamados "retardadores" que reducen la velocidad de fijación de los colorantes en la fase de fijación. Se trata de sales de amonio cuaternario conteniendo, como mínimo, un radical alquilo graso con 8 a 22 átomos
25. de carbono (publicaciones de solicitud de patente alemana
- 30.

5. interrumpido por átomos de oxígeno, con 2 a 6 átomos de carbono en la cadena; Y^- significa un anión orgánico o inorgánico monovalente o la x^a parte de un anión x -valente; n equivale a la suma de $l + l + m$; y la suma de los átomos de carbono de todos los $R^1 + R^2 + R^3$ asciende a 9 - 60, así como la suma de los átomos de carbono de $R^1 + R^2 + R^3$ es por lo menos un grupo amonio asciende a, como mínimo, 5.

10. Estos compuestos con $Z =$ etileno o 1,2-propileno y $A = -NH-$ pueden prepararse, p.ej. haciendo reaccionar cloruro de cianuro, etilenimina o 1,2-propilenimina con trialquilaminas con 1 a 30 átomos de carbono respectivamente en los grupos alquilo, en una proporción molar de 1 : 3 : 3, en un medio anhidro, a 0 - 150°C, preferentemente 50 a 120°C. Haciendo reaccionar la trialquilamina previamente con epiclorhidrina, se obtiene para Z un pentametileno sustituido por hidroxilo.

15. Un método de obtención más universal para los compuestos de la fórmula I con Z y A arbitrarios consiste en hacer reaccionar la 2,4,6-tris-(ω -dialquilaminoalquilenamino)-triacina o bien la 2,4,6-tris-(ω -dialquilaminoalcoxil)-triacina correspondiente con 1 a 3 moles de un agente de alquilación, tal como el dimetilsulfato, el dietilsulfato, el cloruro metílico, el cloruro bencílico, el cloruro clorobencílico, el cloruro metílico, el cloruro bencílico, 20. el cloruro clorobencílico, el cloruro laurílico, el cloruro estearílico, los haluros de alquilo interrumpidos por átomos de oxígeno o de nitrógeno etc. o los óxidos de alquilo, en presencia de ácido, a una temperatura elevada de hasta 25. 130°C, en forma fundida o en un disolvente polar, tal como 30. dimetilformamida o dioxano. Con relaciones molares menores

de 1 : 3, se forman mezclas de las sales cuaternarias correspondientes y eventualmente pueden quedar restos de triacina no convertida. También se obtienen mezclas empleando diferentes agentes de cuaternación simultáneamente o sucesivamente. Es especialmente ventajoso ajustar las sales cuaternarias I resultantes, cuyas soluciones pueden ser ligeramente hasta fuertemente turbias (dependiendo del agente de alquilación y del grado de alquilación) en forma neutra o bien ligeramente ácida, por medio de ácidos, tal como ácido fórmico, formándose soluciones claras, fácilmente diluibles. También en este método de obtención se prefieren como puentes Z los radicales 1,2-etileno y 1,2-propileno, pero asimismo los radicales 1,3-propileno.

Las 2,4,6-tris-(ω -dialquilamino-alquilenamino)-triacinas o bien dialquilamino-alcoxi-triacinas a cuaternar se preparan, convenientemente, por reacción de cloruro cianúrico con N,N-dialquil-alquilendiamina o bien dialquilamialquenol (pudiendo ser ambos oxalquilados) a temperaturas entre 30 y 100°C, en un medio anhidro, por ejemplo, benceno. En esta reacción se forma primero el hidrocioruro, a partir del cual puede liberarse la base, según los métodos usuales, mediante lejías.

R^1 y R^2 en la fórmula I contienen independientemente 1 a 30, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, R^3 contiene 1 a 30, preferentemente 10 a 18 átomos de carbono. Lo importante es que los compuestos posean, como mínimo, un grupo amino y, como mínimo, un ligante de nitrógeno de cadena más larga por molécula. Como ligante de cadena más larga para $R^1 + R^2$ ya puede considerarse en este caso el tetrametileno. Por otro lado, el número total de átomos de

carbono de todos los ligantes de nitrógeno R^1 , R^2 y R^3 no deberá ser mayor de 60, ya que de lo contrario los compuestos llegarían a ser demasiado hidrófobos.

5. Como anión X se prefiere el anión bromuro y sobre todo el cloruro y el metosulfato. Pero en principio se prestan todos los aniones de ácidos con una constante de disociación $>10^{-5}$. Como ejemplos sean mencionados el yoduro y el formiato.

10. Además de los compuestos de amonio cuaternario a utilizar según la invención, pueden emplearse los aditivos usuales en el teñido con colorantes básicos, por ejemplo sales, tales como, el sulfato sódico, el cloruro o acetato sódico, o ácidos, tales como el ácido acético o también soluciones tampón.

15. Los compuestos de amonio cuaternario a utilizar, pueden emplearse en forma pura o como mezclas industriales. Asimismo pueden emplearse solos o en combinación con compuestos tensioactivos adecuados, tales como, por ejemplo, los productos de adición tensioactivos del óxido etilénico a aminas grasas, alcoholes grasos o alquilfenoles. La cantidad de los compuestos de amonio cuaternario a emplear viene determinada por las condiciones de teñido dadas, p.ej. por la cantidad y clase de los colorantes básicos y por el carácter y la elaborabilidad del material fibroso a teñir.

20. Asciende a un 0,003 a 5, preferentemente un 0,02 a 0,4 % del peso del material y puede introducirse en el baño de teñido antes o en el curso del teñido. También es posible tratar el material fibroso previamente con los compuestos cuaternarios. El material fibroso a teñir puede teñirse en forma de fibras sueltas, de hilos o de tejido.

25.

30.

5. Por fibras de poliacrilonitrilo aniónicas se entienden fibras a partir de poliacrilonitrilo y sobre todo de copolímeros de acrilonitrilo con, como mínimo, 50, preferentemente 80 a 98% en peso de acrilonitrilo, que contienen - en caso dado conjuntamente con los comonomeros usuales, tales como acrilamida, acriléster, metacriléster, viniléster, cloruro vinílico etc.,- comonomeros que llevan grupos aniónicos incorporados por polimerización, por ejemplo ácidos carboxílicos/olefinicamente insaturados, tales como el ácido acrílico, metacrílico, además ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados. En caso dado ya basta que el poliacrilonitrilo contenga la cantidad en grupos carboxilo que se forma por hidrólisis de una pequeña proporción de los grupos nitrilo.

10. Por colorantes básicos se entienden, por ejemplo, los colorantes de la serie di- y triarilmetano, de la serie indolilaril- y diindolilarilmetano, los colorantes de oxacina, tiacina, diacina, tiazol, xanteno, acridina, quinoléina, quinoftalona, indolina y cianina, así como los colorantes azo y azometina básicos.

15. Los colorantes de esta clase se describen, por ejemplo, en "American Dyestuff-Reporter" (1954), páginas 432 - 433, además en la memoria de patente estadounidense 2.716.655 y en las memorias de patente británica 785.988 y 791.932 y especialmente en el Color Index bajo la denominación "Basic Dyes".

20. Los compuestos conformes a la invención tienen las siguientes ventajas frente a los retardadores hasta ahora conocidos para el teñido de fibras de poliacrilo:

30. 1. Por su más elevada eficiencia se necesitan solamente pe-

queñas cantidades de aplicación para lograr la misma igualdad que la de los retardadores hasta ahora utilizados.

2. Ya que la concentración necesaria en agentes de igualación cationactivos es reducida, no existe el peligro de que se bloquee la fibra, es decir no hay que temer que, por ejemplo, el colorante añadido posteriormente para el matizado no se fije en la fibra en el periodo de teñido usual. Este peligro existe empleando los tipos de retardadores conocidos, tales como el cloruro de lauril-dimetil-bencilamonio.

5.
10. Las indicaciones acerca de % se refieren en los ejemplos siguientes al peso, del producto a teñir, Las partes son partes en peso.

Ejemplo 1

15. Tricloruro de 2,4,6-tris-(β -dimetil-2-etilhexil-amoricoetil-amino)-triacina.

20. A 554 partes de cloruro cianúrico disueltas en 1.200 partes de tetrahidrofurano, se adiciona, a 0 - 10°C, una mezcla de 387 partes de etilenimina y 4.500 partes de dimetil-2-etilhexilamina y, a continuación, se hierve por 2 1/2 horas a reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno. De la mezcla de reacción se destila el disolvente y una parte de la dimetil-2-etilhexilamina al vacío, y el residuo se trata con éster acético excesivo (para eliminar la goma restante). El producto incoloro obtenido es soluble en agua y tiene la siguiente composición:

25. C: 58,8 %, H: 11,1 %, N: 15,9 % Cl: 13,2 %.

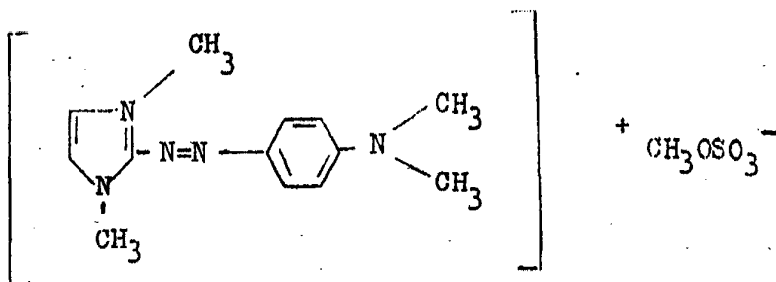
Calculado: C 59,7 % H: 10,7 %, N: 16,1 %, Cl: 13,6 %

Prescripción de teñido

30. 10 partes de un hilo altamente rizado de poliacrilonitrilo aniómicamente modificado se tiñen a temperatura

constante de 95°C en 600 partes de baño de teñido que contiene, referido al hilo, un 0,25 % del colorante catiónico de la fórmula:

5.



10.

0,1 partes de ácido acético, 0,02 partes de acetato iódico y cantidades variables de retardador. En cada caso se determina con una serie de ensayos la cantidad en retardador que prolonga el tiempo de fijación del colorante bajo las condiciones indicadas a 60 minutos. Como periodo de fijación se define en este caso el tiempo en el cual un 98 % del colorante se ha fijado en la fibra. La cantidad restante de colorante que se encuentra en el baño se determina por colorimetría.

15.

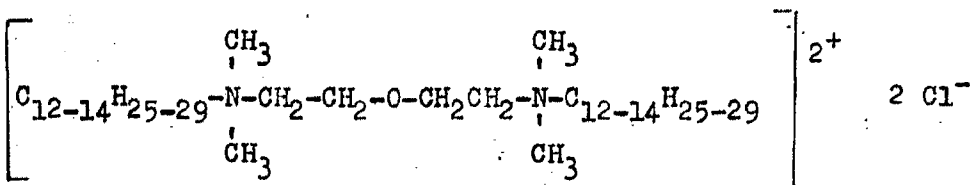
En el presente caso (ejemplo 1) son 0,022 partes

20.

del retardador.

Como retardador comparativo se utiliza el retardador descrito en la publicación de patente alemana 1.092.878 de la fórmula:

25.



De este compuesto que se considera especialmente eficiente se necesitan 0,03 partes según la prescripción de teñido descrita en el ejemplo 1.

30.

Ejemplo 2

2,4,6-tris-(3-dimetilaminopropilamino)-triacina.

5. A 369 partes de cloruro de cianuro en 2500 partes de benceno se adicionan gota a gota 612 partes de 3-dimetilaminopropilamina disueltas en 1000 partes de benceno a 10 a 20°C durante 2 1/2 horas. La reacción es ligeramente exotérmica. A continuación, se agita por una hora a 60°C, se enfría y se filtra el hidrocioruro precipitado por succión y se seca. El rendimiento en hidrocioruro asciende a 1 257
10. partes con un contenido en cloro de un 15,7 %. El hidrocioruro se suspende en aprox. 4.000 partes de n-butanol y se mezcla con 262 partes de sosa cáustica y se agita a temperatura ambiente durante el tiempo suficiente (aprox. 15 horas) para que toda la sosa cáustica esté disuelta. El cloruro
15. sódico se filtra por succión, el filtrado se seca, e continuación, con sulfato sódico y se elimina el disolvente al vacío de chorro de agua. El derivado de triacina se obtiene un rendimiento de un 87 % de la teoría y en forma de masa amarilla viscosa con un título (en ácido acético glacial)
20. de 8,1 ml n HClO₄ por gramo de sustancia (calculado: 7,88).
Cloruro de bisamonio.

25. 41 partes de la 2,4,6-tris-(3-dimetilaminopropilamino)-triacina obtenida en la forma arriba descrita se mezclan en 84 partes de dimetilformamida con 42,8 partes de cloruro laurílico durante 15 horas a 130 a 140°C bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se diluye con 155 partes de agua a un contenido sólido de aprox. 25 %, formándose un líquido pardo claro, homogéneo, que es fácilmente diluible con agua y que puede utilizarse directamente como agente
30. auxiliar de teñido.

En el teñido bajo las condiciones indicadas en la prescripción de teñido en el ejemplo 1 se necesitan 0,008 partes del producto, es decir, 0,032 partes de la solución al 25 %.

5.

Ejemplo 3

En caso de hacer reaccionar la 2,4,6-tris-(3-dimetilaminopropilamino)-triacina análogamente al ejemplo 2 en vez de con 2 moles de cloruro laurílico con 2,8 moles de cloruro de dodecilo, y de utilizar este producto como agente auxiliar de teñido según la prescripción de teñido del ejemplo 1 se necesitan 0,006 partes de dicho producto.

10.

Ejemplo 4

El producto de reacción obtenido análogamente al ejemplo 2 a partir de un mol de 2,4,6-tris-(3-dimetilaminopropilamino)-triacina y 3 moles de cloruro bencílico se utiliza según la prescripción de teñido del ejemplo 1. Se necesitan 0,007 partes de dicho producto.

15.

Ejemplo 5

Del producto de reacción a partir de 1 mol de 2,4,6-tris-(3-dimetilaminopropilamino)-triacina y un mol de cloruro de alquilo con 16 a 18 átomos de carbono se necesitan, al emplearlo según la prescripción de teñido del ejemplo 1, 0,013 partes.

20.

Ejemplo 6

Del producto de reacción de un mol de 2,4,6-tris-(3-dimetilaminopropilamino)-triacina y 2 moles de cloruro de alquilo C₁₆₋₁₈ se necesitan 0,013 partes, al emplearlo según la prescripción de teñido.

25.

Ejemplo 7

Del producto de reacción de 2,4,6-tris-(3-dimetil-

30.

laminopropilamino)-triacina y 2 moles de cloruro bencílico (análogamente al ejemplo 4) se necesitan 0,014 partes, al emplearlo según la prescripción de teñido.

Ejemplo 8

5. Procediendo análogamente al ejemplo 7, pero empleando 2,8 moles en lugar de 2 moles de cloruro bencílico, se necesitan 0,008 partes del cloruro de amonio obtenido, al emplear el producto según la prescripción de teñido.

Ejemplo 9

10. Del producto de reacción de 1 mol de 2,4,6-tris-(3-dimetilamino-propilamino)-triacina con 2 moles de cloruro de p-clorobencilo se necesitan, según la prescripción de teñido, 0,012 partes.

Ejemplo 10

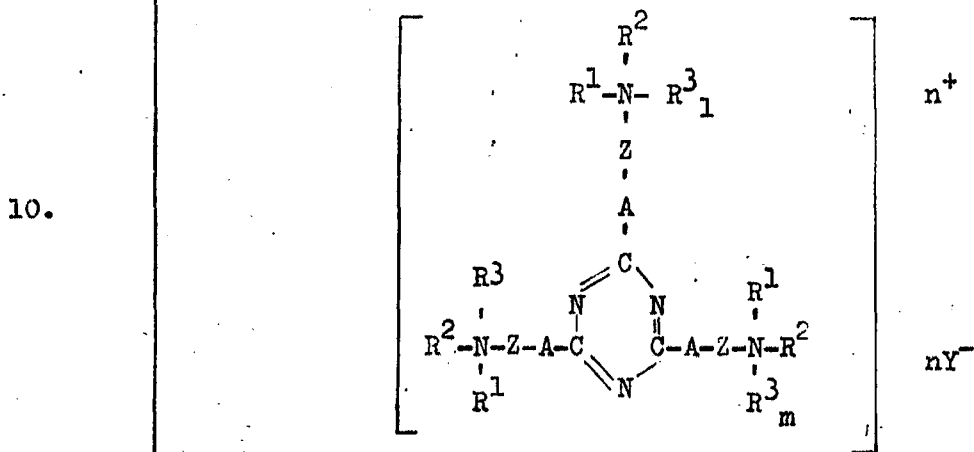
15. Procediendo análogamente al ejemplo 9, pero empleando 2,8 moles de cloruro de p-clorobencilo (en vez de 2 moles), se necesitan 0,013 partes, según la prescripción de teñido.

N O T A

20. 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
25. que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 13 de Diciembre de 1973, bajo el número P 23 61 949.0; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
30. por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en

España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SAGES DE TRIACINA CONTENIENDO GRUPOS AMONIO CUATERNARIO; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la obtención de sales de triacina conteniendo grupos amonio cuaternario, de fórmula I



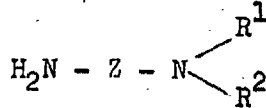
15. en la que A es un átomo de oxígeno o un grupo imino -NR- donde R = H o un alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; R¹, R² y R³ significan, independientemente, un radical alquilo recto o ramificado, en caso dado sustituido por hidroxilo y/o interrumpido por oxígeno o átomos de nitrógeno, con 1 a 30 átomos de carbono, o un radical alquilo sustituido en forma aromática, con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo; R¹ y R² forman juntos un radical alquileno con 4 a 6 átomos de carbono; l así como m significan independientemente 0 ó 1; Z representa un radical alquileno en caso dado sustituido por hidroxilo o metilo, así como en caso dado interrumpido por átomos de oxígeno, con 2 a 6 átomos de carbono en la cadena; Y⁻ significa un anión orgánico o inorgánico monovalente o la x^a parte de un anión x-valente; n equivale a la suma de l + l + m, y la suma de los átomos de carbono de to-

20.

25.

30.

5. dos los $R^1 + R^2 + R^3$ asciende a 9 - 60, así como la suma de los átomos de carbono de $R^1 + R^2 + R^3$ de por lo menos un grupo amonio asciende a, como mínimo, 5; caracterizado por que se hace reaccionar cloruro cianúrico con N,N-dialquilalquilendiaminas de fórmula II



10. teniendo Z, R^1 y R^2 los significados arriba indicados, separándose HCl, y el producto de reacción se trata con agentes de alquilación.

2.- Procedimiento para la obtención de sales de triacina conteniendo grupos amonio cuaternario, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 DIC. 1974

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y GIBET

p. p. Firmado: L. Goeta Fernández

