



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	482.732	20 A1
		23	FECHA DE PRESENTACION	
			30-8-79.	

Concedido el Registro de Patentes con los datos que se indican en la presente descripción y en el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO	31 de Agosto de 1978	Rep. Federal Alemana
P 28 37 908.0		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B 29/36, C09B 43/00	

54 TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES CATIONICOS.

71 SOLICITANTE (S)  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

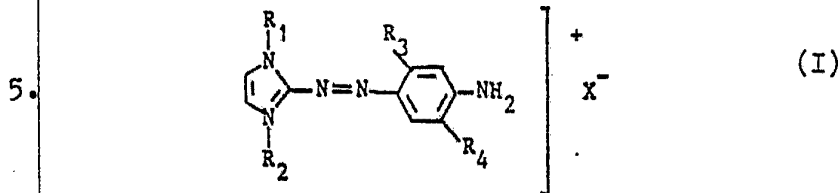
DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)  
Hans-Peter Kuhlthau

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
Don José Miguel Gomez-Acebo y Pombo

La invención se refiere a nuevos colorantes catiónicos de fórmula general



10. donde  $R_1$  y  $R_2$  independientes entre sí, significa un resto alquilo inferior, alquenilo o hidroxialquilo,  
 $R_3$  significa H, halógeno, un resto alquilo inferior o alquenilo,  
 $R_4$  significa H, halógeno, un resto alquilo inferior o alquenilo  
y  
15.  $X^-$  significa un anión,  
donde como mínimo uno de los sustituyentes  $R_3$  y  $R_4$  es distinto a H, a su obtención y empleo para teñir y estampar materiales naturales y sintéticos.

20. Bajo restos alquilo inferior se entienden especialmente los restos de cadena recta o ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono.

Restos alquenilo inferior son especialmente aquellos con 3 o 4 átomos de carbono, ante todo el resto alilo, butenilo e i-butenilo. Halógeno está ante todo por fluor o cloro.

25. El anión  $X^-$  se puede derivar de ácidos inorgánicos u orgánicos.

Aniones orgánicos son, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, perclorato, hidroxilo, restos de ácidos conteniendo S, tales como hidrogenosulfato, sulfato, disulfato y  
30. aminosulfato; restos de ácido nitrógeno-oxígeno, tales como

- nitrato; restos de oxiácidos del fósforo, tales como dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato, fosfato o metafosfato; restos del ácido carbónico, tales como hidrogenocarbonato y carbonato; otros aniones de oxiácidos y ácidos complejos tales como metosulfato, etosulfato, hexafluorosilicato, cianato, tiocianato,
5. tri- y tetraclorozincato, tri- y tetrabromozincato, borato, tetrafluoroborato, así como los aniones de ésteres del ácido bórico, tales como del éster de glicerina del ácido bórico y de los ésteres del ácido fosfórico, tales como del metilfos-
10. fato. Aniones orgánicos son, por ejemplo, los aniones de ácidos carboxílicos y sulfónicos saturados o insaturados, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tales como los restos del ácido fórmico, ácido acético, ácido cloroacético, ácido cianacético, ácido hidroxiacético, ácido aminoacético, ácido metilaminoacético, ácido aminoetilsulfónico,
15. ácido metilaminoetilsulfónico, ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido i-butírico, ácido 2-metilbutírico, ácido 2-etilbutírico, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido trifluoracético, ácido 2-cloropropiónico, ácido 3-cloropropiónico, ácido
20. 2-clorobutírico, ácido 2-hidroxipropiónico, ácido 3-hidroxipropiónico, ácido O-etilglicólico, ácido tioglicólico, ácido glicerínico, ácido málico, ácido dodeciltetraetilenglicoléterpropiónico, ácido fenoxiacético, ácido nonilfenoxiacético, ácido n-valeriánico, ácido i-valeriánico, ácido 2,2,2-trimetil-
25. acético, ácido n-caproico, ácido 2-etil-n-caproico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido rininoleico, ácido palmítico, ácido n-pelargónico, ácido laurínico, una mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos 9-11 átomos de carbono (ácido versático 911 de SHELL), el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico,
30. ácido propargílico, ácido oxálico, ácido maloico, ácido

succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimérico, ácido subérico, la mezcla de isómeros de ácido 2,2,4- y 2,4,4-trimetiladípico, ácido sebácico, ácido isosebácico, (mezcla de isómeros), ácido tartárico, ácido zítrico, ácido glioxílico.

5. Aniones adecuados de ácidos carboxílicos cicloalifáticos son, por ejemplo, los aniones del ácido ciclohexancarboxílicos, ácido ciclohexen-3-carboxílicos y los aniones de los ácidos monocarboxílicos aralifáticos son, por ejemplo, los aniones del ácido fenilacético, ácido 4-metilfenilacético y
10. ácido mandélico.

- Aniones adecuados de ácidos carboxílicos aromáticos son, por ejemplo, los aniones del ácido benzoico sustituido e insustituido, del ácido ftálico, ácido tetracloroftálico, ácido 4-hidroxiftálico, ácido 4-metoxiftálico, ácido isoftálico,
15. ácido 4-cloro-iso-ftálico, ácido 4-nitro-iso-ftálico, ácido tereftálico, ácido nitroftálico y ácido difenilcarboxálico-(3,4), ácido o-vanilínico, ácido 3-sulfobenzoico, ácido benzol-tetracarboxílico-(1,2,4,5), ácido naftalintetracarboxílico-(1,4,5,8), ácido bifenilcarboxílico-(4), ácido abietínico, ftálato
20. de mono-n-butilo, tereftalato de mono-metilo, ácido 3-hidroxi-5,6,7,8-tetrahidroftalen-carboxílico-(2), ácido 2-hidroxinaftoico-(1) y ácido antraquinoncarboxílico-(2).

- Aniones adecuados de ácidos sulfónicos aromáticos son, por ejemplo, los aniones del ácido bencenosulfónico, ácido bencenodisulfónico-(1,3), ácido 4-clorobencenosulfónico,
25. ácido 3-nitrobencenosulfónico, ácido 5-cloro-3-nitrobencenosulfónico, ácido toluenosulfónico-(4), ácido toluenosulfónico-(2), ácido tolueno- $\omega$ -sulfónico, ácido 2-clorotoluensulfónico-(4), ácido 2-hidroxibencenosulfónico, ácido n-dodecilbencenosulfónico.
- 30.

Tienen preferencia los aniones incoloros. Para entefir a partir de medio acuoso tienen preferencia aquellos aniones que no influncian demasiado la solubilidad en agua del colorante. Para teñir en disolventes orgánicos tienen también frecuentemente preferencia aquellos aniones que fomentan la solubilidad del colorante en el disolvente orgánico o como mínimo no le influncien negativamente.

El anión está generalmente dado por el procedimiento de obtención y la purificación del colorante en bruto eventualmente efectuada. Por lo general se presentan los colorantes como sales dobles de cloruro de zinc, acetatos, metosulfatos, etosulfatos o haluros (especialmente como cloruros o bromuros). Los aniones se pueden intercambiar en forma conocida por otros aniones.

En los colorantes preferentes de fórmula I  $R_3$  significa halógeno, un resto alquilo inferior o alquilenos, y  $R_4$  significa hidrógeno.

Además son de destacar los colorantes de fórmula I, donde  $R_1$  y  $R_2$  significan metilo o etilo,  $R_3$  significa H, metilo, etilo, fluor o cloro,  $R_4$  significa H, metilo, etilo, fluor o cloro y  $X^-$  significa un anión, donde como mínimo uno de los sustituyentes  $R_3$  y  $R_4$  es distinto a H.

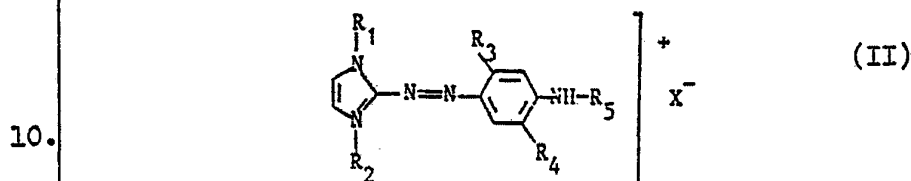
De estos son especialmente aquellos ejemplos en los cuales  $R_1$  y  $R_2$  significan metilo,  $R_3$  significa H o cloro,  $R_4$  significa H, metilo o cloro y  $X^-$  significa un anión,

donde como mínimo uno de los sustituyentes

$R_3$  y  $R_4$  es distinto a H.

Los nuevos colorantes de fórmula general I se obtienen según procedimientos conocidos, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1 098 642.

5. Por ejemplo se obtienen por saponificación de los compuestos de fórmula

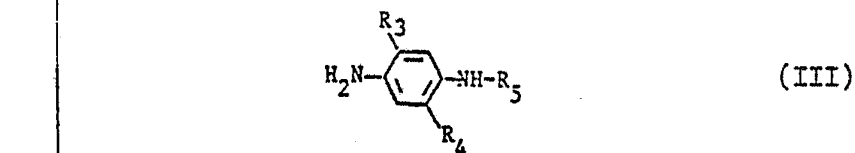


por calentamiento de su suspensión o solución acuosa con ácido mineral.

15. En la fórmula II tienen

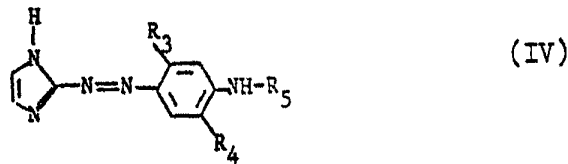
$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $X^-$  el significado indicado en la fórmula I,  $R_5$  significa un resto acilo disociable por hidrólisis, tal como por ejemplo, acetilo, propionilo, benzoilo o sulfonilo.

20. Los compuestos de fórmula II se obtienen en forma conocida por diazotación y copulación de aminobencenos de fórmula



donde  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  tienen los significados indicados en la fórmula II, con imidazol y reacción a continuación del compuesto obtenido

5.



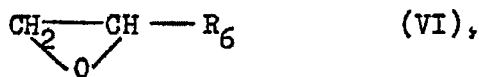
donde  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  tienen el significado indicado en la fórmula II con compuestos de efecto alquilante de fórmula

10.



donde  $R_1$  y  $R_2$  tienen el significado indicado en la fórmula I y X significa un grupo suministrador de un anión  $X^-$ , o con oxiranos de fórmula

15.



donde  $R_6$  significa H, metilo o etilo.

20.

Componentes diazoicos adecuados de fórmula III son, por ejemplo: 2-cloro-4-acetilaminoanilina; 3-cloro-4-acetilaminoanilina; 2,5-dicloro-4-acetilaminoanilina; 3-metil-4-acetilaminoanilina; 2-metil-4-acetilaminoanilina; 2-metil-4-benzoilamino-5-cloroanilina; 3-bromo-4-acetilaminoanilina; 3-fluor-4-acetilaminolina.

25.

Los nuevos colorantes son adecuados para teñir, estampar y teñir en masa materiales que contienen grupos ácidos, ante todo de productos que se componen total o principalmente de nitrilos insaturados polimerizados tales como acrilnitrilo o dicianuro de vinilideno, o de poliésteres ácidamente modifi-

30.

5. cados o de poliamidas ácidamente modificadas. Asimismo son adecuados para las demás aplicaciones conocidos para los colorantes catiónicos, tal como para el teñido o estampado de acetato de celulosa, coco, yute, sisal y seda, de algodón tanizado y papel, para la preparación de pastas para bolígrafos y tintas para sellos y para el empleo en la estampación por transferencia y estampación por goma. Los teñidos y estampados sobre los materiales mencionados en primer lugar, especialmente sobre poliacrilnitrilo, se destacan por su nivel de solidez muy alto, ante todo por muy buenas solideces a la luz, al mojado, a la abrasión, decatado, sublimación y sudor.

10.

Además, los nuevos colorantes tienen una capacidad de igualación muy buena que permite, sin grandes exigencias la técnica del teñido obtener, sin la adición de retardadores, también en tonalidades claras unos teñidos igualados sobre fibras de acrilonitrilo.

15.

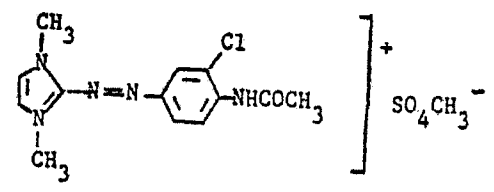
Además, los nuevos colorantes poseen una buena capacidad de penetración y buena combinación tanto con otros colorantes de buena migración como también con colorantes con capacidad de igualación menos buena.

20.

Ejemplo 1

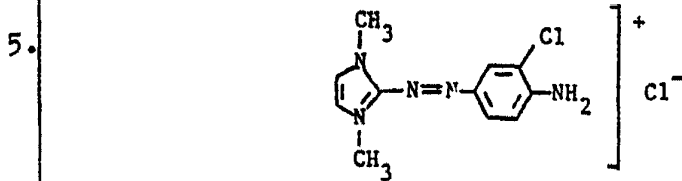
20 g del colorante obtenido por copulación de 3-cloro-4-acetilaminoanilina diazotada con imidazol y metilación a continuación con sulfato dimetílico, de fórmula

25.



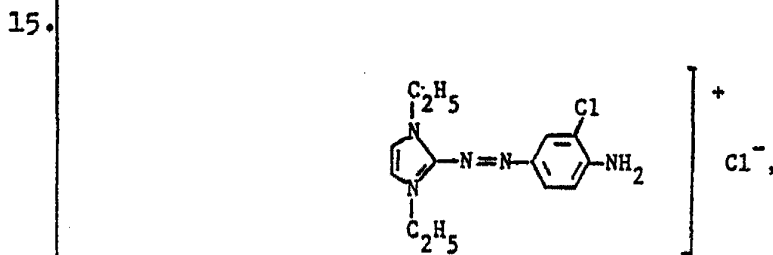
30. se calientan con 500 cc de agua y 40 g de HCl concentrado a

ebullición hasta que en el cromatograma de capa delgada no se demuestre ningún producto de partida más. Al enfriar cristaliza el colorante de fórmula



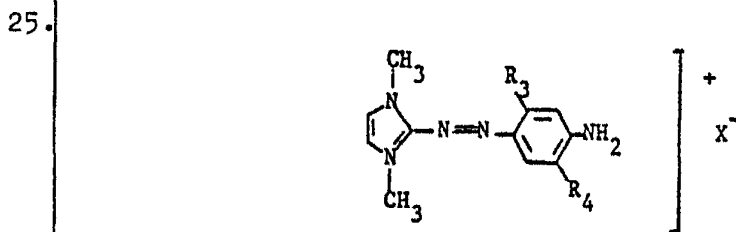
10. Este tefir el poliacrilinitrilo y el poliéster ácidamente modificado de tonalidad naranja con muy buenas solideces y muy buena capacidad de igualación.

Alquilando el colorante de partida en lugar de con sulfato dimetílico con sulfato dietílico se obtiene, trabajando por lo demás en igual forma, el colorante de fórmula



20. que tefir poliacrilinitrilo en un color naranja con buenas solideces.

Análogo al procedimiento descrito en el ejemplo 1 se pueden obtener los colorantes de la fórmula general



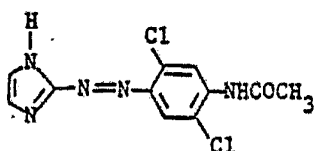
30. La siguiente tabla contiene algunos ulteriores ejemplos con

indicación de la tonalidad de color sobre poliacrilnitrilo.

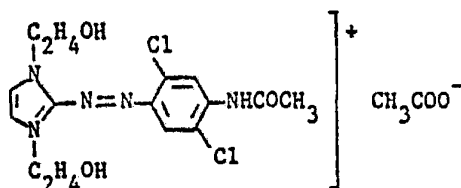
Ejemplo nº	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Tonalidad de color sobre poliacrilnitrilo	
5.	2	Cl	H	Naranja
	3	"	Cl	"
	4	H	CH <sub>3</sub>	"
	5	CH <sub>3</sub>	H	" tirando a rojo
	6	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
	7	"	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"
10.	8	CH <sub>3</sub>	Cl	"

Ejemplo 9

20 g del colorante obtenido por copulación de 3,6-dicloro-4-acetilaminoanilina diazotada con imidazol de fórmula



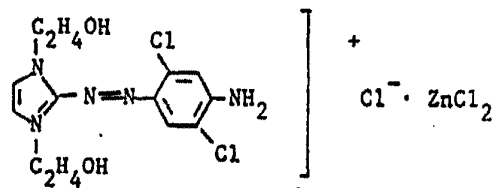
se agitan con 40 cc de ácido acético glacial. Después se introduce a 50°C óxido etilénico hasta que la reacción sea cuantitativa lo que se aprecia bién el cromatograma de capa delgada. Después se diluye la mezcla con 500 cc de agua y la solución del colorante obtenida, de fórmula



se calienta con 40 g de ácido clorhídrico hasta hervir.

Terminada la saponificación se enfría la solución, se agregan 140 g de NaCl y 5 g de ZnCl<sub>2</sub> y se separa el colorante precipitado de fórmula

5.



Esto tiñe el poliacrilinitrilo de color naranja.

10.

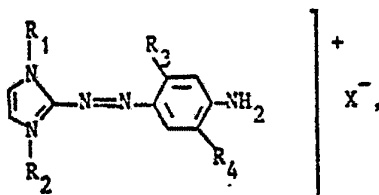
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

15.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes catiónicos de fórmula

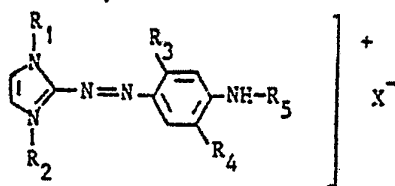
5.



10. donde  $R_1$  y  $R_2$ , independientes entre sí, significan un resto alquilo inferior, alqueno o hidroxialquilo,  $R_3$  significa H, halógeno, un resto alquilo inferior o alqueno,  $R_4$  significa H, halógeno, un resto alquilo inferior o alqueno y  $X^-$  significa un anión, donde como mínimo uno de los sustituyentes  $R_3$  y  $R_4$  es distinto a H, caracterizado por colorantes de fórmula:

15.

20.



25.

donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $X^-$  tienen los significados más arriba indicados y  $R_5$  significa un resto dissociable por hidrólisis, tal como un resto acilo, se saponifican por calentamiento de sus suspensiones o soluciones acuosas con un ácido mineral.

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

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 17 OCT. 1879

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONBO

n. p. Firmado J. Suarez Diaz

