



23  
254428

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES HIDROSOLUBLES DE COLORANTES DE ANTRAQUINONA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a valiosas sales hidrosolubles de colorantes de antraquinona, consistentes en un núcleo de antraquinona único que está libre de grupos ácidos hidrosolubilizadores y que contiene por lo menos un radical de fórmula

5.



- 2 -

254428

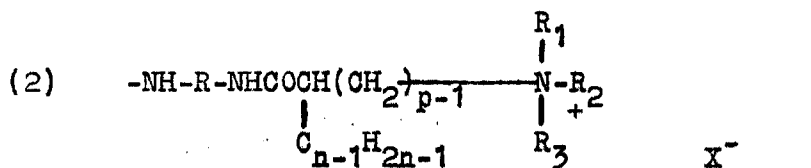


en la que significan

- R un radical alifático, o aromático,
- A un radical alifático, o aralifático,
- Q un grupo amónico cuaternario o terciario, y
- m y n números enteros por valor de a lo sumo 8.

5.

Los nuevos colorantes contienen preferentemente 1 a 2 veces el radical de fórmula

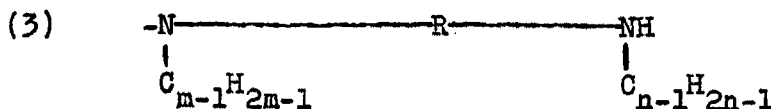


en la que significan

- R un radical alquileno, o fenileno,
- 10.  $\text{R}_1$  un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo,
- $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  radicales alquilo, cicloalquilo, o aralquilo, a cuyo efecto dos de los radicales  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  también pueden significar, juntamente con el átomo de nitrógeno, el radical de un sistema de anillo heterocíclico,
- 15. X significa un anión,
- p un número entero por valor de a lo sumo 2, y
- n un número por valor de a lo sumo 8.

Se llega a los nuevos colorantes, acilando un derivado de la antraquinona consistente en un núcleo de antraquinona único que está libre de grupos ácidos hidrosolubilizadores y que contiene por lo menos un radical de fórmula

20.



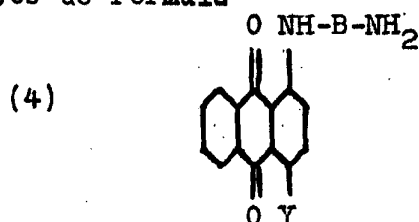
en la que R significa un radical alifático, o aromático y



254428

- m y n representan números enteros por valor de a lo sumo 8, con el halogenuro de un ácido monocarboxílico alifático que contiene a) un átomo de halógeno lábil, o b) un grupo amónico terciario o cuaternario, y en el caso a), condensando el producto de acilación obtenido con una amina secundaria o terciaria, y tratando el producto de condensación obtenido, eventualmente, con medios alquiladores.

- Los derivados de la antraquinona que en el presente procedimiento sirven como materias de partida contienen los radicales de las fórmulas indicadas, preferentemente, en posición alfa. Además de los radicales indicados, pueden contener en el núcleo de antraquinona aún sustituyentes ulteriores, preferiblemente, igualmente en posición alfa, por ejemplo átomos de halógeno, grupos oxi, alcoxi, amino, alquilamino, arilamino, o acilamino. De interés particular son compuestos de fórmula



- en la que B significa un radical fenileno e Y un átomo de hidrógeno, o uno de los sustituyentes ya mencionados. Como ejemplos de derivados de antraquinona apropiados se indican los siguientes:
- 1-(p-aminofenilamino)-antraquinona,  
 1-(m-aminofenilamino)-antraquinona,  
 1,4-, 1,5- o 1,8-di-(m- o p-aminofenilamino)-antraquinona,  
 1-(beta-aminoetilamino)-antraquinona,  
 1,4- o 1,5-di(beta-aminoetilamino)-antraquinona,

-4- 254428

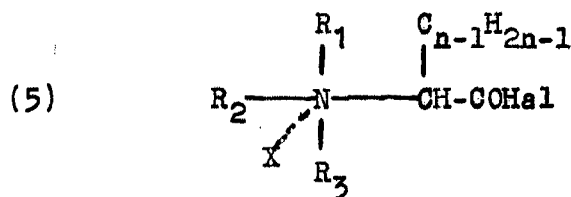


- 1-(gamma-aminopropilamino)-antraquinona,  
 1-(p- o m-aminofenilamino)-4-oxiantraquinona,  
 1-(p- o m-aminofenilamino)-4-metoxiantraquinona,  
 1-(p- o m-aminofenilamino)-4-cloroantraquinona,  
 5. 1-(p- o m-aminofenilamino)-4-fenilaminoantraquinona,  
 1-(p- o m-aminofenilamino)-4-metilaminoantraquinona,  
 1-(p- o m-aminofenilamino)-4-acetilaminoantraquinona,  
 1-(p- o m-aminofenilamino)-2-bromo-4-oxiantraquinona,  
 1-(beta-aminoetilamino)-4-metilaminoantraquinona.

10. Estos aminocompuestos pueden ser transpuestos con el halogenuro de un ácido monocarboxílico alifático, convenientemente, con por lo menos un mol por grupo amino acilable.

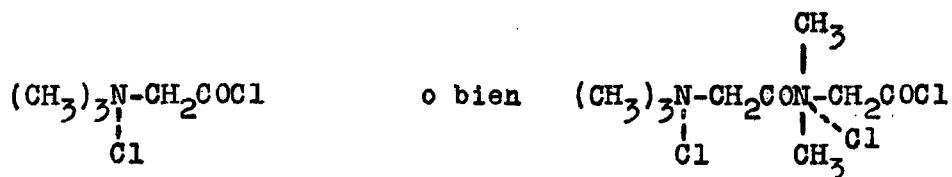
Entran en consideración

15. a) halogenuros de ácido carboxílico alifáticos que en el radical alkilo contienen un grupo amónico terciario o cuaternario, convenientemente, un halogenuro de ácido carboxílico de fórmula



en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $X$  y  $n$  tienen la significación indicada.

20. Como ejemplo se indica, particularmente el cloruro de betainilo, o su producto de autocondensación de las fórmulas



La transposición se efectúa, convenientemente, en un disol-

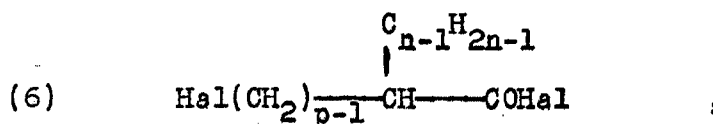
254428



5. vente orgánico indiferente, por ejemplo hidrocarburos, como benceno, tolueno, o xileno, halogenohidrocarburos, como tetracloruro de carbono, tetracloroetano, clorobenceno, o-diclorobenceno, o nitrohidrocarburos, como nitrobenceno o nitronaftalina, convenientemente en caliente. Con empleo de los halogenuros de ácido carboxílico de fórmula (5) son obtenidos los colorantes según el invento en una fase.

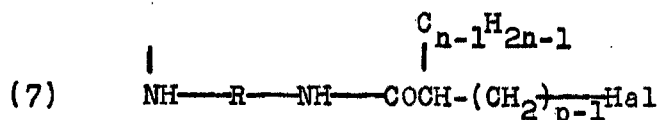
Entran en consideración, además,

10. b) tales halogenuros de ácido carboxílico que en el radical alkilo contienen, preferentemente en posición alfa, aún un átomo de halógeno lábil, o sea preferentemente halogenuros de fórmula



15. en la que n y p tienen el significado indicado, por ejemplo cloruro de cloroacetilo, bromuro de bromoacetilo, cloruro de alfa-cloropropionilo, cloruro de beta-cloropropionilo, cloruro de alfa-clorobutirilo, o cloruro de alfa-clorofenilacetilo.

20. Se utiliza, preferentemente, por lo menos un mol de cloruro por grupo amino acilable. La acilación ha de llevarse a cabo bajo tales condiciones que sólo el halógeno en el grupo carbonilo es substituído por el grupo amino. Por lo tanto, se obtiene productos de acilación que presentan aún un átomo de halógeno lábil, por ejemplo tales que contienen el radical de fórmula



- 6 -

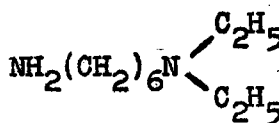
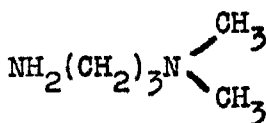
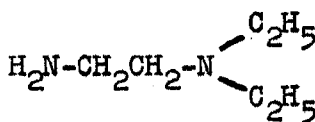
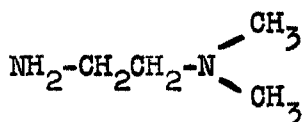
254428



Estos productos de acilación producen directamente los colorantes según la invención, después de la transposición con aminas secundarias, como vg. dimetilamina, dietilamina, piperidina, morfolina, o con aminas terciarias, por ejemplo

5. trimetilamina, dimetil-etilamina, trietilamina, dimetil-bencilamina, dimetilciclohexilamina, piridina, o alfa-picolina.

En lugar de monoaminas también pueden ser utilizadas diaminas que contienen un grupo amino terciario y uno primario o secundario, por ejemplo las aminas de las fórmulas



10. Si los compuestos de fórmula (7) son transpuestos con aminas primarias, entonces los compuestos obtenidos aún deben ser tratados con medios alquiladores. Como ejemplos de medios alquiladores apropiados se citan: cloruro de metilo, bromuro o yoduro de metilo, cloruro de bencilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, metiléster bencensulfónico,
15. etil- o butiléster p-toluensulfónico.

20. Las aminas terciarias obtenidas por transposición de los compuestos de fórmula (7) con aminas secundarias ya representan colorantes valiosos. En ciertos casos puede ser deseable cuaternizar éstos por tratamiento con medios alquiladores.

La alquilación, o bien la transposición, con las aminas tiene lugar, convenientemente, en un disolvente orgáni-



254428

- co indiferente, por ejemplo hidrocarburos, como benceno, tolueno, o xileno, halógenohidrocarburos, como tetracloruro de carbono, tetracloroetano, clorobenceno, o-diclorobenceno, o nitrohidrocarburos, como nitrobenceno o nitronaftalina. En lugar de un disolvente indiferente se puede utilizar también un exceso grande de amina, o bien de medio de alquilación. En este caso, por cierto, se debe tener cuidado de que la mezcla no se caliente excesivamente, puesto que la reacción es intensamente exotérmica. A pesar de ello resulta necesario en la mayoría de los casos, especialmente en presencia de disolventes orgánicos, calentar la mezcla reaccional desde el exterior, para poner en marcha la reacción.

5.  
10.  
15. A menudo es conveniente para el logro de buenos rendimientos, utilizar un exceso de medio de alquilación.

- Con empleo de disolventes orgánicos indiferentes las sales de colorante se precipitan durante la reacción, pudiendo ser aisladas mediante filtración. El disolvente también puede ser eliminado mediante destilación, por ejemplo al vacío, o con vapor de agua.

20.  
25. La purificación de las sales de colorante tiene lugar, convenientemente, por disolución en agua, a cuyo efecto colorante de partida, eventualmente no transpuesto, puede ser separado por filtración como residuo insoluble. De la solución acuosa puede ser segregado otra vez el colorante por adición de sales hidrosolubles, por ejemplo cloruro sódico.

30. Los colorantes obtenidos con arreglo al procedimiento contienen como anión, preferentemente, el radical de un ácido fuerte, por ejemplo del ácido sulfúrico o sus semiés-

8- 254428



- teros, o de un ácido arilsulfónico, o un halogenión. Los aniones mencionados, introducidos según el procedimiento en la molécula de colorante, pueden ser substituídos también por aniones de otros ácidos inorgánicos, por ejemplo del
5. ácido fosfórico, o de ácidos orgánicos, como por ejemplo del ácido fórmico, del ácido acético, del ácido cloroacético, del ácido oxálico, del ácido láctico, o del ácido tartárico. En ciertos casos pueden ser empleadas, asimismo, las bases libres. Las sales de colorante pueden ser utilizadas también en forma de sales dobles, por ejemplo con halogenuros del segundo grupo del sistema periódico, particularmente cloruro de cinc o de cadmio.
- 10.

- Las sales de colorante obtenidas según la invención son apropiadas para la tintura de los materiales más diversos, por ejemplo de fibras celulósicas curtidas tratadas con tanina, seda, pelos, o de fibras totalmente sintéticas particularmente de poliacrilonitrilo, o de polímeros a base de dicianetileno asimétricos. Estos colorantes también son adecuados para fibras de poliésteres modificadas que contienen grupos ácidos. Las coloraciones obtenidas en estas
15. fibras se distinguen por gran solidez a la luz.
- 20.

- En los ejemplos siguientes, las partes, en tanto no se indique otra cosa, significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.
- 25.

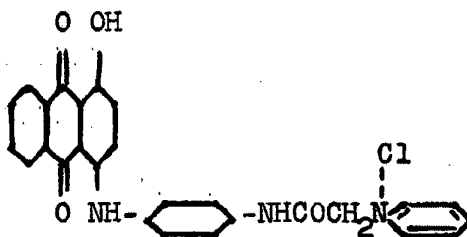
E J E M P L O 1.

- 7,7 partes de 1-oxi-4-(p-cloroacetilamino)-fenilamino-antraquinona son hervidas en 100 partes de piridina hasta que una prueba en agua resulta perfectamente soluble. Se filtra en frío y se lava con benceno y ligroína. El colorante obte-
- 30.



254428

nido de fórmula



tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos azules que tiran a rojo de eminente solidez a la luz.

5. Si se utiliza en lugar de piridina alfa-picolina, o dimetilciclohexilamina, entonces se obtiene un colorante con propiedades del todo similares.

10. La 1-oxi-4-(p-cloroacetilamino)-fenilaminoantraquinona puede ser obtenida por calentamiento de 1 mol de 1-oxi-4-(p-aminofenil)-aminoantraquinona con 1 mol de cloruro de cloroacetilo a 60 a 100° en clorobenceno.

E J E M P L O 2.

15. 7,7 partes de 1-oxi-4-(p-cloroacetilamino)-fenilaminoantraquinona son hervidas al refrigerante de reflujo durante 5 horas en 50 partes de trietilamina y 100 partes de o-diclorobenceno. Se filtra en caliente y se lava con o-diclorobenceno tibio hasta la casi ausencia de color, y seguidamente con ligroína o éter de petróleo. El residuo se disuelve completamente en agua. El colorante obtenido tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos azules que tiran a rojo de eminente solidez a la luz.

20.

E J E M P L O 3.

25. 10 partes de 1,4-di-(p-cloroacetilamino)-fenilaminoantraquinona, obtenida por calentamiento de 1 mol de 1,4-di-(p-aminofenilamino)-antraquinona con 2 moles de cloruro de cloroacetilo en clorobenceno a 60 - 100°, son hervidas en

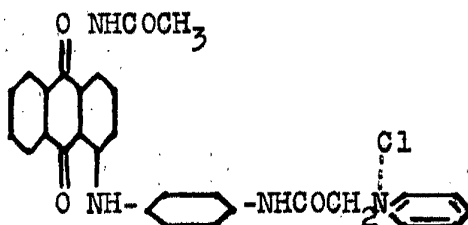
- 10 - 254428



100 partes de piridina hasta que una prueba resulte perfectamente soluble en agua. Se filtra en frío y se lava con benceno y ligroína. El colorante obtenido tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos verdes de eminente solidez a la luz.

5. E J E M P L O 4.

7,7 partes de 1-acetilamino-4-(p-cloroacetilamino)-fenilaminoantraquinona son transformadas mediante ebullición en 100 partes de piridina según el ejemplo 1 en un colorante azul, hidrosoluble, de fórmula



10. que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos azules de excelente solidez a la luz.

Si se utiliza 7,7 partes de 1-acetilamino-4-(m-cloroacetilamino)-fenilaminoantraquinona, entonces se obtiene un colorante de color violeta que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos de un violeta de excelente solidez a la luz.

15.

E J E M P L O 5.

7,7 partes de 1-oxi-(m-cloroacetilamino)-fenil-aminoantraquinona son transformadas por ebullición en 100 partes de piridina según el ejemplo 1 en un colorante azul-violeta hidrosoluble que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos de un azul-violeta de excelente solidez a la luz.

20.

E J E M P L O 6.

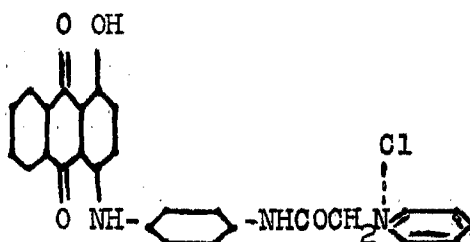
7,7 partes de 1-oxi-4-(p-[beta]-cloropropionil]-amino)-



254428 230

-fenilaminoantraquinona, obtenida por calentamiento de 1 mol de 1-oxi-4-(p-aminofenilamino)-antraquinona con 1 mol de cloruro de cloropropionilo en clorobenceno a 60 - 100°, son transformadas según el ejemplo 1 en un colorante hidrosolubles de fórmula

5.



que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos azules que tiran a rojo de excelente solidez a la luz.

Se obtiene un colorante de propiedades muy similares con 7,7 partes de 1-oxi-4-(p-alfa-bromobutiril-amino)-fenilaminoantraquinona.

10.

E J E M P L O 7.

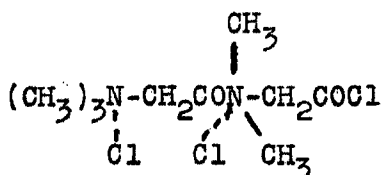
5 partes de 1-oxi-4-(p-cloroacetilamino)-fenil-aminoantraquinona son calentadas en 25 partes de dietilamina en el recipiente cerrado durante 4 a 5 horas a 95°. Se precipita con metanol y se filtra en frío. Se obtiene un colorante que es soluble en ácido acético diluído y que de esta solución tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos azules de excelente solidez a la luz.

15.

E J E M P L O 8.

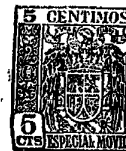
6,6 partes de 1-oxi-4-(p-amino)-fenilaminoantraquinona son calentadas en 30 partes de clorobenceno y 2,6 partes de dimetilanelina y 6 partes del cloruro de N-cloro-(N'-clorobetainil)-betainilo de fórmula

20.



-12-

254428



obtenible, según el ejemplo 2 de la Memoria de patente estadounidense 2 359 863, por transposición de clorhidrato de betaina con cloruro de tionilo, durante unas tres horas a 80 - 100° hasta que el colorante resulta soluble en agua con color azul que tira a rojo. Tíñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos azules que tiran a rojo de muy buena solidez a la luz.

5.

E J E M P L O 9.

7,7 partes de 1-(p-cloroacetilamino)-fenil-aminoantraquinona son transformadas, por ebullición en 100 partes de piridina, en un colorante hidrosoluble violetarrojizo que tíñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos de un violeta rojizo de excelente solidez a la luz.

10.

E J E M P L O 10.

7,7 partes de 1-dimetilamino-4-(p-cloroacetilamino)-fenilaminoantraquinona son transformadas según el ejemplo 1 por ebullición en 100 partes de piridina en un colorante hidrosoluble azulverdoso que tíñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos azulverdosos de excelente solidez a la luz.

15.

Si se utiliza como materia de partida la 1-amino-2-cian-4-(p-cloroacetilamino)-fenilaminoantraquinona (obtenida por calentamiento de 1-amino-2-cian-4-(p-aminofenilamino)-antraquinona con cloruro de cloroacetilo), entonces se obtiene un colorante que tíñe poliacrilonitrilo en tonos verde azulados.

20.

E J E M P L O 11.

6 partes de 1-metilamino-4-etilendiaminoantraquinona son disueltas en 30 partes de piridina, mezcladas con 2 partes de cloruro de cloroacetilo en 30 partes de piridina, agitadas durante una hora a 60° y seguidamente hervidas durante 1 a 2 horas al reflujo. La piridina es separada por destilación al vacío y el colorante es utilizado directamente, o des-

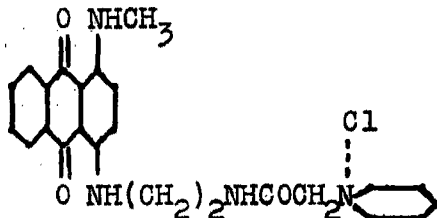
25.

30.



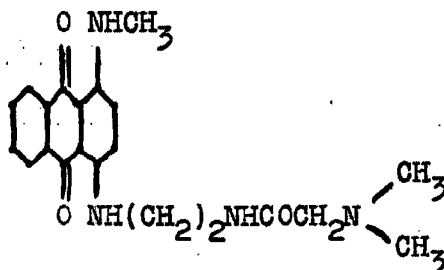
254428

pués de una purificación mediante redisolución. El colorante así obtenido, de fórmula



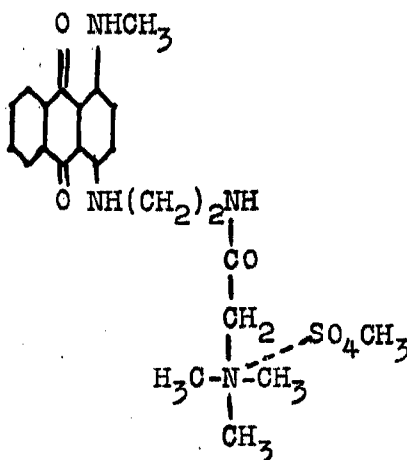
tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en sólidos tonos azules.

5. Si el producto de transposición con cloruro de cloroacetilo no es calentado encima de 60° y separado de la piridina, entonces se llega, por transposición con dimetilamina, a un colorante de fórmula



que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos similares.

10 Por tratamiento del colorante obtenido según el ejemplo 2 con sulfato de dimetilo se llega a un colorante de fórmula



que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos semejantes.

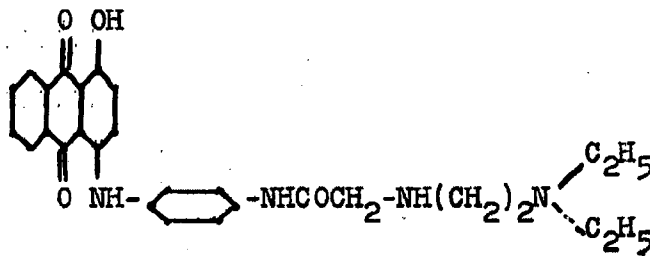
-14-



954498

E J E M P L O 12.

5. 4 partes de 1-oxi-4-(p-cloroacetilamino)-fenilaminoantraquinona son calentadas en 10 partes de N,N-dietilaminoetilamina durante 10 minutos a 80 - 90°. Se mezcla con agua, se filtra, se lava posteriormente con agua y se seca el colorante obtenido de fórmula

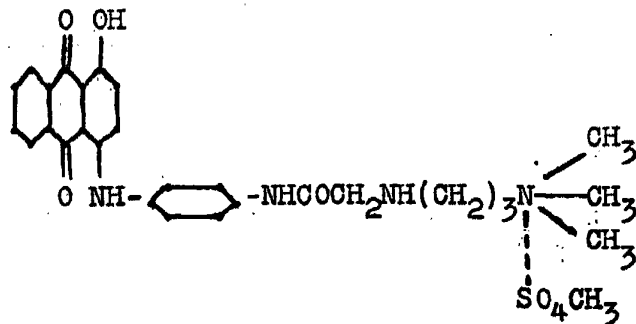


Este tinte las fibras de poliacrilonitrilo en tonos azules que tiran a rojo de muy buena solidez a la luz.

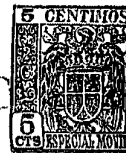
E J E M P L O 13.

10. 8 partes de 1-oxi-4-(p-cloroacetilamino)-fenilaminoantraquinona son calentadas en 20 partes de N,N-dimetilamino-propilamina durante 15 minutos a 90°. Por adición de agua es precipitado el colorante, filtrado por aspiración y lavado posteriormente con agua. El material de filtración por aspiración secado es disuelto en 200 partes de clorobenceno y mezclado a 60° con 3 partes de sulfato de dimetilo. Se filtra en frío, se lava posteriormente con alge de clorobenceno y se seca el residuo de filtración. El colorante obtenido, de fórmula

15.



204428



tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonos azules que tiran a rojo de excelente solidez a la luz.

EJEMPLO 14.

5. Una parte de la sal de colorante obtenible según el ejemplo 1, párrafo 1, es disuelta en 500 partes de agua con adición de 5 partes de ácido acético al 40%. Se introduce en este baño tintoreo 100 partes de hilo hervido a base de poliacrilonitrilo, se aumenta la temperatura dentro de 1/4 de hora a ebullición y se hierve durante una hora. Al cabo de este tiempo ha quedado totalmente extraído el baño tintóreo; la tintura es enjuagada y secada. Se obtiene un azul que tira a rojo de muy buena solidez a la luz.

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

16

254428

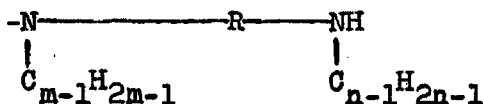
23



N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 67 704 del 24 de Diciembre de 1958 y 80 494 del 12 de Noviembre de 1959, existiendo en ambas unidad de invención:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de sales hidrosolubles de colorantes de antraquinona, caracterizado porque se acila un derivado de la antraquinona que consiste en un núcleo de antraquinona único que está libre de grupos ácidos hidrosolubilizadores y que contiene por lo menos un radical de fórmula



- 15. en la que R significa un radical alifático o aromático, m y n significan números enteros por valor de a lo sumo 8, con el halogenuro de un ácido monocarboxílico alifático o aralifático que contiene a) un átomo de halógeno lábil, o b) un grupo de amonio terciario o cuaternario, y porque en el caso de a) es condensado el producto de acilación obtenido con una amina secundaria o terciaria, o con una amina primaria y porque se trata el producto de condensación obtenidos con medios alquiladores.

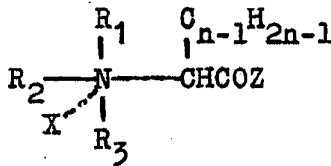
- 20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de tales derivados de antraquinona que



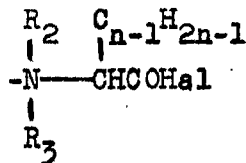
204428

contienen en una posición alfa el radical de fórmula  $-NH-R-NH_2$ , en la que R significa un radical alquileo, o fenileno.

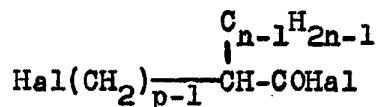
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se condensa un derivado de antraquinona
5. que contiene el radical de la fórmula indicada, con un compuesto de fórmula



10. en la que  $R_1$  significa un átomo de hidrógeno, o un radical alkilo,  $R_2$  y  $R_3$  significan radicales alkilo, cicloalkilo o aralkilo, a cuyo efecto dos de los radicales  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  pueden significar también, juntamente con el átomo de nitrógeno, el radical de un sistema de anillo heterocíclico, por ejemplo piridina, X significa un anión,  $n$  un número entero por valor de a lo sumo 8, y Z un átomo de halógeno, o el radical de fórmula



15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se transpone un compuesto de la fórmula indicada con un compuesto de fórmula



y porque se condensa o bien se cuaterniza el producto de condensación obtenido con una base secundaria o terciaria.

204428

23 D



5. Procedimiento para la preparación de sales hidrosolubles de colorantes de antraquinona.

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

Madrid, a 23 de Diciembre de 1959.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

CIBA SOCIETE ANONYME

tr:jpt

R/rm.