

Case 4765/E

20 F



274803

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE ANTRA-
QUINONA INSOLUBLES EN EL AGUA", a favor de la firma suiza
CIBA, SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASEL (Suiza).

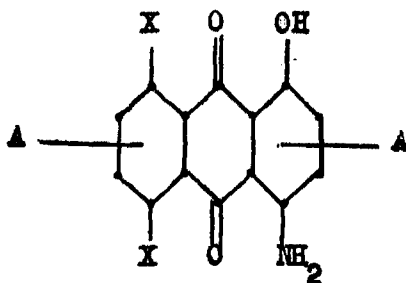
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se descubrió, que se logran valiosos colorantes de
antraquinona insolubles en agua, si se trata con un medio
que halogena, colorantes de la fórmula

5.

(I)





274803

en la que

una X, significa un grupo oxi,

la otra X, significa un grupo amino,

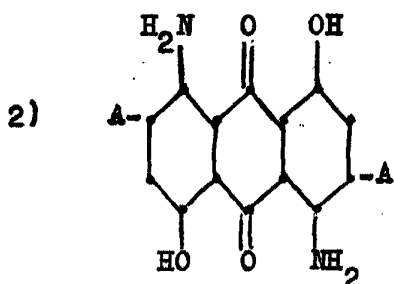
una A, significa un grupo alquilo sustituido, eventualmente mediante un radical arilo o heterocíclico, y

5.

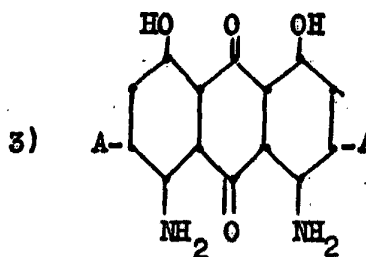
la otra A, significa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo sustituido, eventualmente mediante un radical arilo o heterocíclico.

10.

Se utiliza preferentemente, como materias primas, compuestos de la fórmula



ó



15.

en las que

una A, significa un radical sustituido eventualmente mediante un radical arilo o heterocíclico, y

20.

la otra A, significa un radical similar o un átomo de hidrógeno

25.

Como radicales alquilo se citan radicales alquilo inferiores, por ejemplo, los que contienen a lo sumo 6 átomos de carbono, tales como radicales de metilo, etilo, propilo o butilo, como radicales alquilo sustituidos, radicales de bencilo o furfurilo. Como ejemplo se mencionan: 1,5-dioxi-4,8-diamino-3,7-dimetilo-antraquinona,



274803FE

- 1,5-dioxi-4,8-diamino-3-metilo-antraquinona,
- 1,8-dioxi-4,5-diamino-3,6-dimetilo-antraquinona, y
- 1,8-dioxi-4,5-diamino-3-metilo-antraquinona.

5. Tales compuestos pueden obtenerse a través de procedimiento conocido mediante reacción de leuco-1,5-dioxi-4,8-diamino-antraquinona, o 1,8-dioxi-4,5-diamino-antraquinona o ácidos sulfónicos correspondientes con aldehídos, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, aldehído propiónico, butiraldehído, benzaldehído o aldehído crotonico en presencia de hidrosulfito.
- 10.

En lugar de los colorantes puros, se pueden sustituir asimismo por distintas mezclas de los colorantes a utilizar de acuerdo con el procedimiento, por ejemplo, mezclas de colorantes de las fórmulas 2 y 3.

15. Como medio que halogena, se utiliza convenientemente cloro y particularmente bromo. La halogenación tiene lugar ventajosamente en un disolvente, preferentemente en ácido sulfúrico. Se utiliza convenientemente al menos 5 partes del disolvente sobre 1 parte del compuesto a halogenar. Se escogen convenientemente las condiciones de halogenación, de suerte que se introducen apropiadamente un átomo de halógeno en la molécula de oxiaminoantraquinona. Esto se alcanza, por ejemplo, utilizando aproximadamente un mol del medio que halogena sobre 1 mol de oxiaminoantraquinona.
- 20.
- 25.

Se realiza ventajosamente la halogenación a una temperatura algo elevada, aproximadamente entre 20 y 100°.

- En caso conveniente se puede añadir ácido bórico a la mezcla de reacción y los catalizadores para halogenación, tales como yodo, se utilizan en forma usual. Caso que A sig-
- 30.

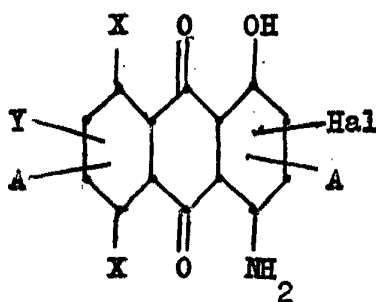


274803 20 FEB

nifique un radical alquilo insaturado, se puede adicionar, asimismo para la halogenación, halógeno en el doble enlace olefínico.

5. El tratamiento tiene lugar por la utilización de ácido sulfúrico como disolvente adecuadamente mediante introducción de la mezcla de reacción en agua o por vertido sobre hielo, con lo cual el producto de halogenación puede precipitarse y filtrarse.

10. Los colorantes obtenibles de acuerdo con el procedimiento responden a la fórmula



15.

en la que

una X, significa un grupo oxi,

la otra X, significa un grupo amino,

una A, significa un grupo alquilo sustituido,

20.

eventualmente mediante un radical arilo o heterocíclico, o átomos de halógeno,

la otra A, significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido, eventualmente mediante un radical arilo o heterocíclico, o átomos de halógeno,

25.

Hal, significa un átomo de halógeno, e

Y, significa un átomo de hidrógeno, o de halógeno.

20 FEB



274803

Pueden utilizarse como colorantes separados o como mezclas, a cuyo efecto las mezclas contienen adecuadamente de 0,5-1,5 átomos de halógeno unidos al núcleo por mol de colorante.

5. Mediante transformación de los colorantes en una fina dispersión se obtienen coloraciones azules claras de buena estabilidad a la luz y sublimación sobre fibras hidrofugas, especialmente las de poliésteres aromáticos, como tereftalato de polietileno.
10. En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso, mientras no se indique lo contrario, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso y las temperaturas están en grados Celsius.

E J E M P L O 1

15. Se disuelven 29,8 partes de 1,5-dioxi-4,8-diamino-3,7-dimetilo-antraquinona en 500 partes de ácido sulfúrico y 10 partes de ácido bórico, se mezcla bajo agitación con 16 partes de bromo. Luego se calienta en el espacio de 2 horas a 60° y durante 4 horas se agita a esta temperatura.
20. La mezcla reaccionante fría se vierte sobre hielo con lo cual se precipita la materia colorante. El colorante se filtra, se neutraliza por lavado y se seca. El colorante, que se obtiene con buen rendimiento, es un polvo amoratado con un contenido de bromo del 17%. Este colorante se dispersa en forma usual y tinte fibras de poliester, dando coloraciones azules que tiran a verde, de muy buena solidez a la luz.
- 25.

20 FEB



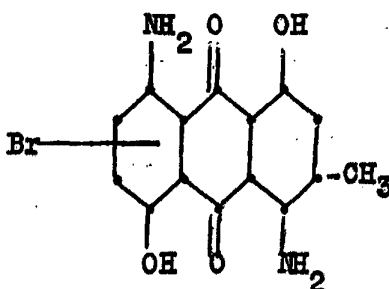
EJEMPLO 2

Se disuelven 28,4 partes de 1,5-dioxi-4,8-diamino-3-metilo-antraquinona en 300 partes de ácido sulfúrico al 85%, 12 partes de ácido bórico y 0,3 partes de yodo, se

5. mezcla bajo agitación con 9 partes de bromo y se calienta durante 6 horas a 60-80°.

La mezcla reaccionante fría se vierte sobre hielo, con lo cual se precipita la materia colorante y se aísla mediante filtrado. El colorante neutralizado por lavado y

10. secado de la fórmula



15.

es un polvo amoratado y contiene un 12% de bromo. Este colorante se dispersa en forma usual y tiñe poliéster, dando coloraciones azules que tiran a verde de muy buena solidez a la luz.

20.

En lugar de 28,4 partes de 1,5-dioxi-4,8-diamino-3-metilentraquinona se utilizan 32,5 partes de 1,5-dioxi-4,8-diamino-3-butenilo(2,3)-antraquinona, que puede prepararse mediante reacción de leuco-1,5-dioxi-4,8-diamino-antraquinona con aldehído orotónico según Marschalk, Bol.

25.

Soc. quim. de Francia 1936, 5 3 1545, se forma así un colorante, que contiene un 20% de bromo, y muestra propiedades análogas de colorido.

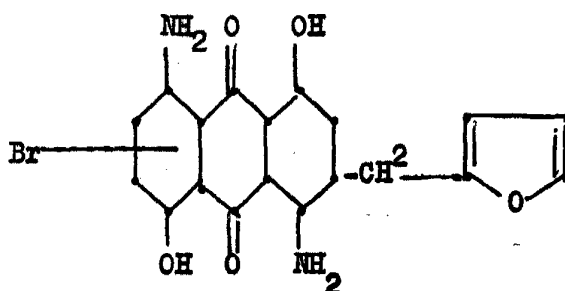


EJEMPLO 3

Se disuelven 35,1 partes de 1,5-dioxi-4,8-diamino-3-furfurilantraquinona en 400 partes de ácido sulfúrico al 98%, 12 partes de ácido bórico y 0,3 partes, se mezcla bajo agitación con 12 partes de bromo, y se calienta durante 4-6 horas a 70°-80°.

La mezcla reaccionante fría se vierte sobre hielo, con lo cual se precipita el colorante. El colorante de la fórmula

10.



15.

se aísla y seca. Su contenido de bromo es de un 14%. Tíñe fibras de poliéster en tonos azules que tiran a verde de solidez característica a la luz.

EJEMPLO 4

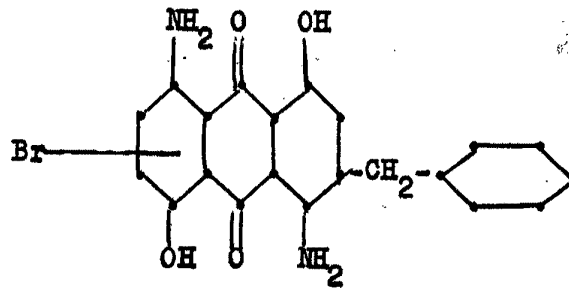
Se disuelven 36 partes de 1,5-dioxi-4,8-diamino-3-bencilo-antraquinona en 500 partes de ácido sulfúrico concentrado, 12 partes de ácido bórico y 0,5 partes de yodo, se mezcla con 12,5 partes de bromo y se calienta 7 horas a 80°C. El producto de reacción frío se vierte sobre hielo, se filtra, se neutraliza por lavado y se seca. El colorante amoratado de la fórmula

25.



20 FEB

274803



5.

contiene un 19% de bromo y tñe fibras de poliéster con dispersión acuosa en tonos azules fuertes de superior solidez a la luz.

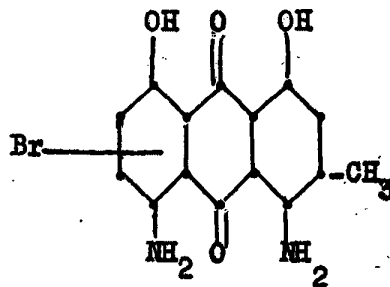
EJEMPLO 5

10.

Se disuelven 28,4 partes de 1,8-dioxi-4,5-diamino-3-metilo-antraquinona en 300 partes de ácido sulfúrico concentrado, 12 partes de ácido bórico, y 0,3 partes de yodo, se mezcla con 9 partes de bromo y se calienta 6 horas a 60-70°. El producto de reacción frío se vierte sobre hielo,

15.

el colorante se aísla mediante filtrado, se neutraliza por lavado y se seca. El colorante obtenido de la fórmula



20.

es un polvo amoratado. Su contenido en bromo es de un 15%. Tñe sobre dispersión acuosa fibras de poliéster en azul intenso.

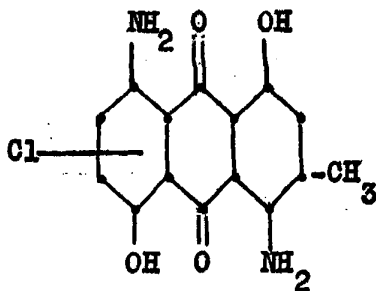


EJEMPLO 6

274803

5. Se disuelven 28,4 partes de 1,5-dioxi-4,8-diamino-3-metilo-antraquinona en 300 partes de ácido sulfúrico al 98%, bajo adición de 0,2 partes de yodo y 12 partes de ácido bórico y se hace pasar cloro durante 2 horas a 50-60°. El producto de reacción frío se vierte sobre hielo, el colorante se filtra, se neutraliza por lavado y se seca. El colorante obtenido de la fórmula

10.



15. se presenta como un polvo azul con buen rendimiento y tifie fibras de poliéster con dispersión acuosa en tonos azul celestes,

Constitución de tintes

20. Se muele 1 parte de una pasta acuosa del colorante obtenido de acuerdo con el ejemplo 1 con 1 parte aproximadamente de lejía de celulosa al sulfito desecado en un molino de cilindros, dando una masa fina con un contenido de colorante de un 10% aproximado.

25. 100 partes de material fibroso de tereftalato de polietileno se limpian durante una media hora en un baño, que contiene sobre 1000 partes de agua, de 1 a 2 partes de sal sódica del ácido N-bencilo-4-heptadecilo-bencimi-



274803

- dazol-disulfónico y 1 parte de solución amoniacal acuoso concentrada. Acto seguido se lleva el material a un baño de color de 3000 partes de agua, en el que se dispersaron 10 partes de la masa colorante obtenida de acuerdo con el párrafo 1 con adición de 4 partes de sal sódica de ácido N-bencilo- μ -heptadecilobencimidazol-disulfónico. La totalidad se calienta en un matraz para presión a 120° y se conserva aproximadamente 1/2 hora a esta temperatura. A continuación se lava durante una media hora con una solución a 60-80°, que contiene sobre 1000 partes de agua, 1 parte de sal sódica del ácido N-bencil- μ -heptadecilobencimidazol-disulfónico.
- 5.
- 10.

274803



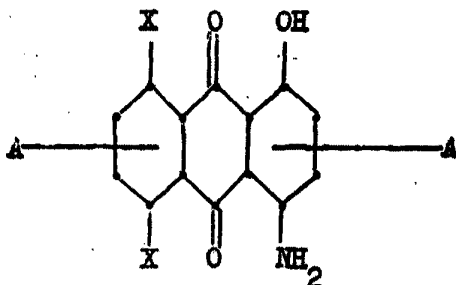
NO T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las peticiones de patentes suizas núms. 2043/61 del 21 de Febrero de 1961 y 501/62 del 16 de Enero de 1962.

5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona insolubles en el agua, caracterizado, porque se trata con un medio que halogena, colorantes de la fórmula

10.



15.

en la que

una X, significa un grupo oxí,

la otra X, significa un grupo amino,

una A, significa un grupo alquilo sustituido, eventualmente mediante un radical arilo o heterocíclico, y

20.

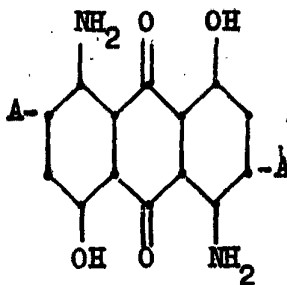
la otra A, significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido, eventualmente mediante un radical arilo o heterocíclico.

2. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación

274803 20 F

1, caracterizado porque se utilizan como materias primas, compuestos de la fórmula

5.



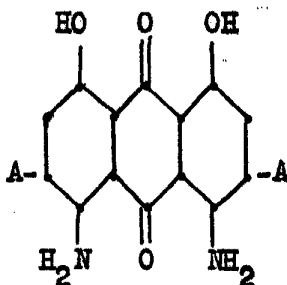
en la que

A, tiene la significación indicada.

10.

3. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado, porque se utilizan como materias primas, compuestos de la fórmula

15.



en la que

A, tiene la significación indicada.

20.

4.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado, porque se utiliza, como medio que halogena, cloro o particularmente bromo.

5. Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado, porque se halogena bajo tales condiciones, que se introduce aproximadamente un átomo de halógeno.

25.

274803²⁰



- 6. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado, porque se utiliza aproximadamente 1 mol de halógeno sobre 1 mol del compuesto a halogenar.
- 7. Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado, porque se realiza la halogenación en un disolvente.
- 8. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado, porque se realiza la halogenación en ácido sulfúrico.
- 9. Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona insolubles en el agua.
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 de Febrero 1962
CIBA, S.A.
p.a.

JAIME ISERN BIRALLES

P. P.