



278914

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 TINA
PROVISTOS DE GRUPOS SULFATO", a favor de la firma suiza CIBA
SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se conocen numerosos colorantes de tina, por ejemplo por las patentes norteamericanas 2.559.596, 2.742.466, 2.691.022, 2.666.767, 2.662.902, 2.645.646, 2.642.444, 2.642.442, 2.531.465 y 2.531.464 o por las patentes inglesas 623.997 y 623.998, que presentan un grupo halogenalquilo, y sobre todo un grupo clorometilo, ligado directamente a un átomo de carbono del sistema cromóforo.

Ahora se ha descubierto que estos colorantes de tina clásicos que presentan un grupo halogenalquilo (de preferencia un grupo halogenalquilo de peso molecular bajo

- 4 JUL



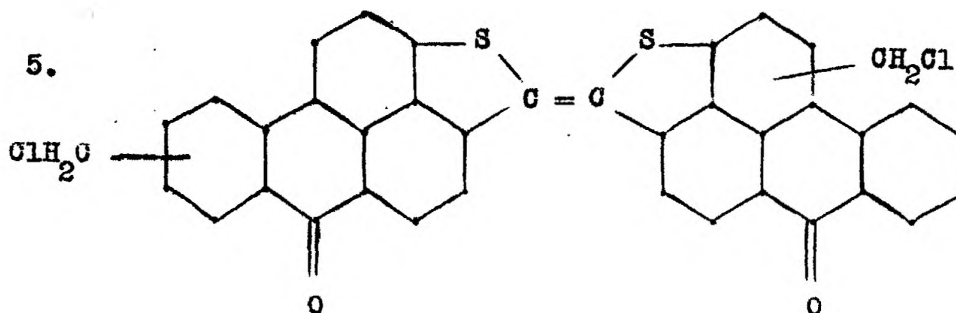
2701

- con 4 átomos de carbono a lo sumo, como un grupo bromoetilo o en particular un grupo clorometilo) puro (o sea no interrumpido por un heteroátomo), ligado directamente a un átomo de carbono de un núcleo heterocíclico o en particular aromático
5. de la molécula de colorante pueden convertirse de manera sencilla en derivados solubles en agua, por lo menos transitoriamente, si se los trata con ácido sulfúrico que contenga anhídrido sulfúrico, o sea con óleum, a temperatura ambiente o a lo sumo sólo débilmente elevada, por ejemplo de 10 hasta,
10. a lo sumo, 45°.

- En el procedimiento aquí expuesto se emplean con ventaja como materiales de partida derivados clorometilo, preparados por clorometilación, de colorantes de tina que presentan por lo menos 5 anillos yuxtapuestos o por lo menos
15. 2 unidades antraquinónicas. Como colorantes de tina de esta índole cabe mencionar particularmente los de la serie antrimidocarbazólica, antantrónica, indantrónica, acediantrónica, naftalintetracarboxílica, perilentetracarboxianilítica, dibenzantrónica, isodibenzantrónica, flavantrónica, pirantrónica y
20. dibenzopirenquinónica, así como los derivados de bis-antraquinonilo cuyas dos unidades antraquinónicas están unidas entre sí directamente o, por ejemplo, mediante un puente imidazólico, tiazólico, oxazólico, oxodiazólico, triazínico o
- OO-R-OO-, (donde R es un enlace directo, un grupo alquileo o un grupo arileno) o, como en los compuestos
- 25.



- 4 JUL

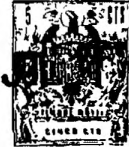


15.

por medio de un enlace doble. Por unidades antraquinónicas se han de entender así, no solamente los anillos 9,10-dioxo-antraquinónicos puros, sino también los radicales de tiofantro-
na y análogos, así como los anillos 9,10-dioxoantraquinónicos que presentan un solo anillo yuxtapuesto, carbocíclico o heterocíclico, y que dan colorantes de tina antraquinónicos. Eventualmente, los mencionados colorantes de tina pueden presentar también grupos hidrófilos, como por ejemplo
20. grupos de ácido sulfúrico.

25.

La reacción de este invento de colorantes de tina cloralquilados con oleum se efectúa convenientemente a temperatura ambiente. Para ello puede emplearse oleum de 1 al 30%. La reacción se desarrolla con ventaja disolviendo a temperatura ambiente las materias de partida en oleum, vertiendo la solución en hielo después de efectuada la sulfatación, neutralizando los semiésteres sulfúricos originados, o sea transformándolos en sales (de preferencia con hidróxidos de metal alcalino) y aislando.
30.



278111

Otro método para la preparación de los colorantes de este invento consiste en partir, no de derivados de clorometilo, sino derivados de oximetilo y tratar éstos con oleum, de preferencia a temperatura elevada, por ejemplo de 50 a 60°. La preparación de los compuestos beta-oximetilo empleados como producto de partida se efectúa entonces preferentemente por saponificación de los correspondientes derivados aciloximetilo, y en particular acetoximetilo, que eventualmente pueden transformarse también de modo directo en los colorantes de este invento por tratamiento con oleum, de preferencia a temperatura desde la ambiente hasta la débilmente elevada.

A diferencia de los colorantes de tina básicos, los colorantes de tina de este invento con un grupo hidrófilo por lo menos presentan la ventaja de mejor capacidad de igualización y de penetración tintórea. En el teñido con aparatos no dan, aunque se presente formación de espuma, tinturas erróneas por la segregación de colorante reoxidado, y la pigmentación que es necesaria con los colorantes de tina clásicos en el teñido de cuerpos devanados, por ejemplo bobinas cruzadas o géneros de punto en la devanadera, huelga con los colorantes de este invento; además, se los puede emplear en forma de soluciones en el procedimiento de curso rápido que es el fulardeo y no necesitan ninguna forma comercial de dispersión fina de ninguna forma de pasta especial, de modo que desaparecen las desventajas que ello implica (inestabilidad de la pasta, polvo y necesidad de una o varias operaciones para preparar polvo en dispersión fina). Por último, se los puede tinar por lo general con gran facilidad, a menudo ya a temperatura ambiente y, eventualmente,



278314

-4

con agentes reductores suaves. Presentan muy buena solubilidad en la tina y con ellos se obtienen, sobre todo en la celulosa regenerada, tinturas intensas y muy iguales, que presentan el mismo matiz que las correspondientes tinturas sobre el algodón.

5.

Las tinturas obtenidas con los colorantes de este invento previstos de 5, por lo menos, anillos yuxtapuestos o 2, por lo menos, unidades antraquinónicas son también sólidas a la limpieza en seco y a la migración. Por consiguiente, los tejidos teñidos pueden plastificarse con resinas artificiales, por ejemplo con cloruro de polivinilo, sin que el colorante emigre hacia dentro del plástico, cosa importante sobre todo para la preparación de cueros y pieles artificiales.

10.

15.

En los ejemplos que siguen, las partes significan en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas están expresadas en grados Celsius. Entre una parte en peso y un volumen existe la misma relación que entre el gramo y el mililitro.

20.

EJEMPLO 1.

5 partes de bis-clorometil-dibenzantrona se disuelven en 80 partes de oleum al 10% y se agitan durante 1 hora a temperatura de 20 a 30°. Luego se vierte cuidadosamente en unas 1000 partes de hielo y se aísla por filtración el producto precipitado. La torta de filtro obtenida se suspende a temperatura de 40 a 50° en 1500 partes de agua y se neutraliza exactamente con solución de hidróxido sódico.

25.

Después de añadir 150 partes de cloruro sódico, se separa por filtración y el producto aislado se seca en vacío a tem-

30.



278914

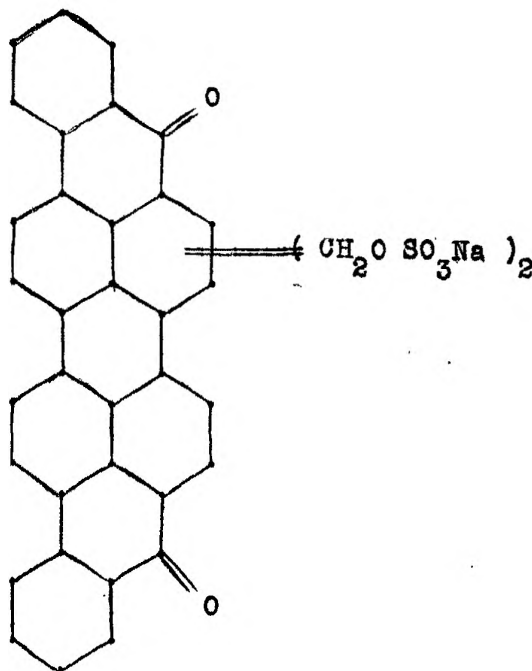
peratura de 90 a 100°.

El nuevo colorante de tina así obtenido corresponde verosímilmente a la fórmula

5.

10.

15.



20.

y da en agua soluciones de un azul grisáceo.

Procedimiento tintórico A

25.

Se disuelven en 500 partes de agua a 60° 2,5 partes de colorante. El colorante disuelto se tina en un baño tintórico que contiene 20 partes de lejía sódica al 30% y 12 partes de hidrosulfito sódico en 3500 partes de agua. En este baño tintórico se introducen a 60° 100 partes de algodón bien humectado y se tiñe durante 10 minutos

30.



278914

a dicha temperatura, con adición de 60 partes de cloruro sódico. Seguidamente se aumenta la temperatura hasta 70°0 y se añaden otras 60 partes de cloruro sódico. Al cabo de 15 minutos se aumenta la temperatura de teñido hasta 80°0 y se prosigue tiñendo todavía 15 minutos a esta temperatura.

5.

Luego se saca el algodón del baño, se le oxida, se le neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga en agua fría caliente y se le seca. Se obtiene una tintura de un gris azulado, de buenas propiedades de solidez.

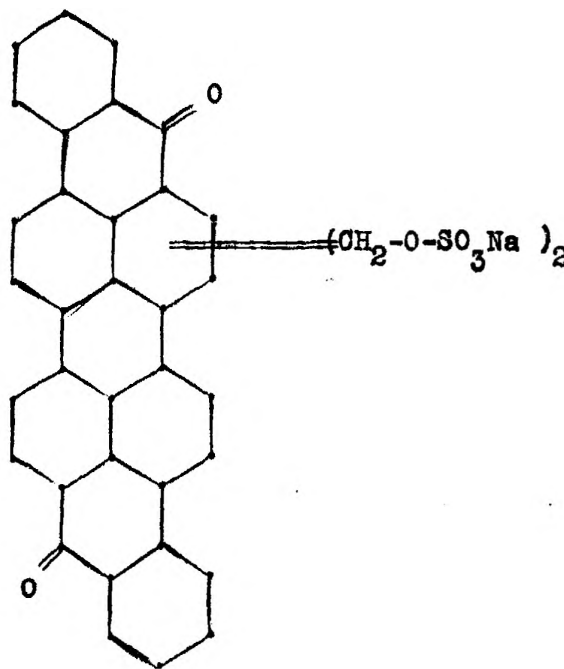
10.

EJEMPLO 2.

Si en el ejemplo 1 se emplean 5 partes de bis-clorometil-isodibenzantrona y 80 partes de oleum al 20% con un tiempo de reacción de 4 horas, se obtiene el colorante de la fórmula presunta

15.

20.



25.

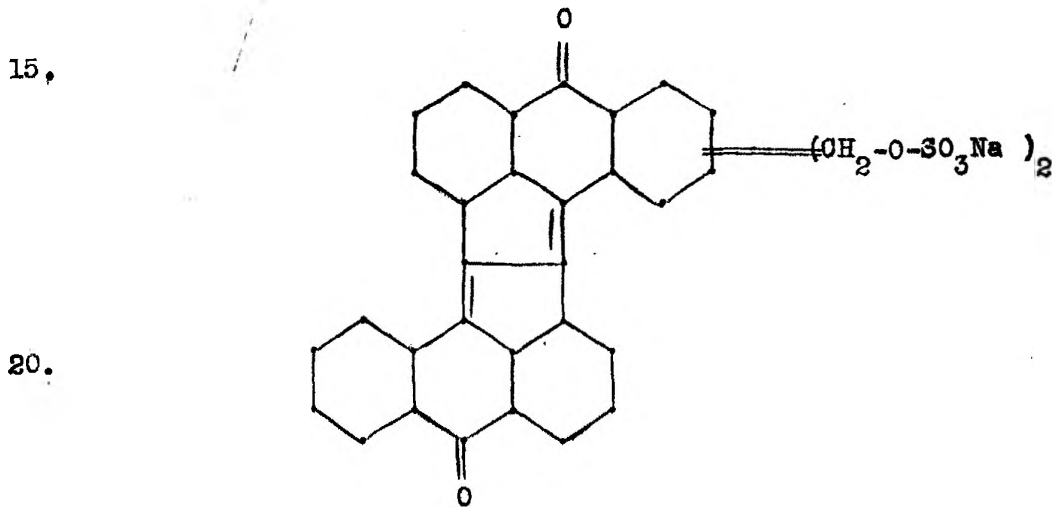


que en tina de hidrosulfito alcalino da, sobre el algodón y la celulosa regenerada, tinturas violado azuladas, de excelentes propiedades de solidez.

5. EJEMPLO 3.

5 partes de bis-clorometil-acediantrona se disuelven en 80 partes de oleum al 20% y se agitan durante 24 horas a temperatura ambiente. El acabado se efectúa tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

10. El nuevo colorante de tina de la fórmula presunta



25. es completamente soluble en agua, dando coloración parda.

Por el procedimiento tintórico A, expuesto en el ejemplo 1, se obtienen con este colorante tinturas pardas de buenas propiedades de solidez.

30.

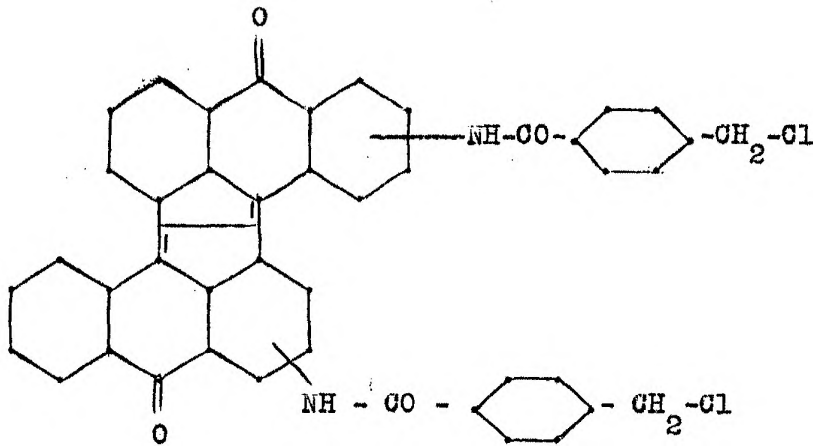


-4

EJEMPLO 4.

3,7 partes del compuesto de la fórmula

5.



10.

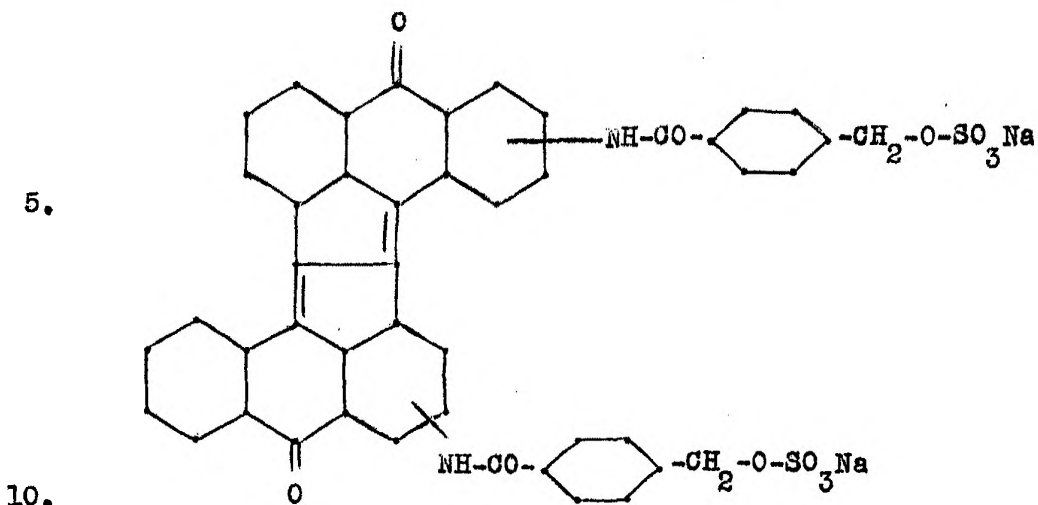
15.

se disuelven en 80 partes de oleum al 10% y se agitan durante 22 horas a temperatura ambiente. El acabado se efectúa tal como se ha indicado en el ejemplo 1.

El nuevo colorante, de la fórmula presunta



-4 JUL



es completamente soluble en agua, dando coloración parda.

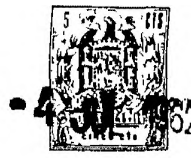
15. Por el procedimiento tintóreo A, expuesto en el ejemplo 1, se obtienen con este colorante tinturas pardas de buenas propiedades de solidez.

El compuesto mencionado en primer lugar puede prepararse de la manera siguiente:

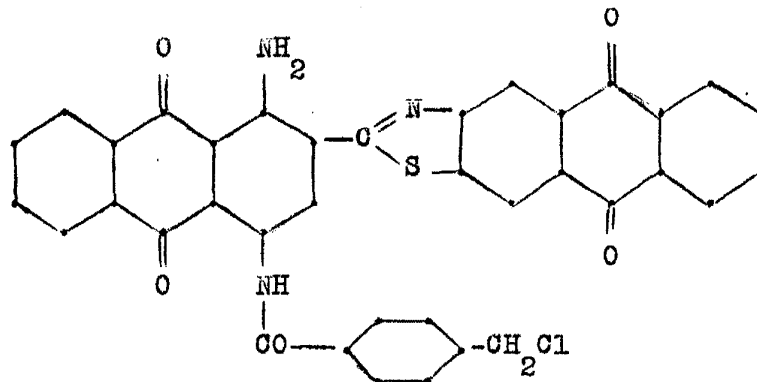
20. 17,4 partes de diamino-acediantrona se calientan durante 7 horas a temperatura de 110 a 115° en 250 partes de nitrobenzeno seco, junto con 19 partes de cloruro de para-clorometil-benzoilo. Después del enfriamiento, se separa por filtración, se lava con benzeno y se seca.

25. E J E M P L O 5.

3,3 partes del compuesto de la fórmula



5.



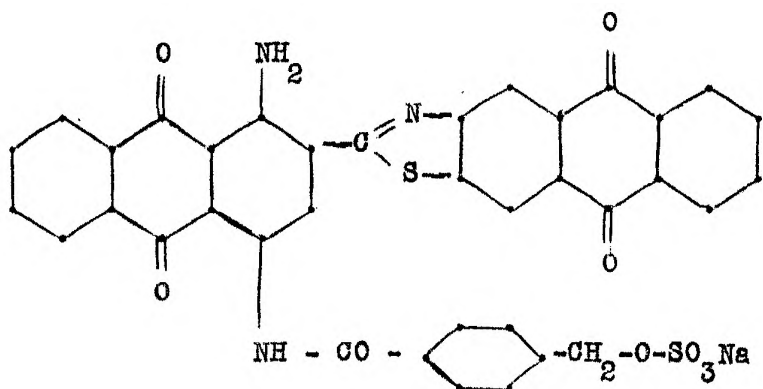
10.

se disuelven en 80 partes de óleum al 10% y se agitan durante 24 horas a temperatura ambiente. El acabado se efectúa como se ha expuesto en el ejemplo 1.

15.

El nuevo colorante de tina, de la fórmula presunta

20.



25.



-4

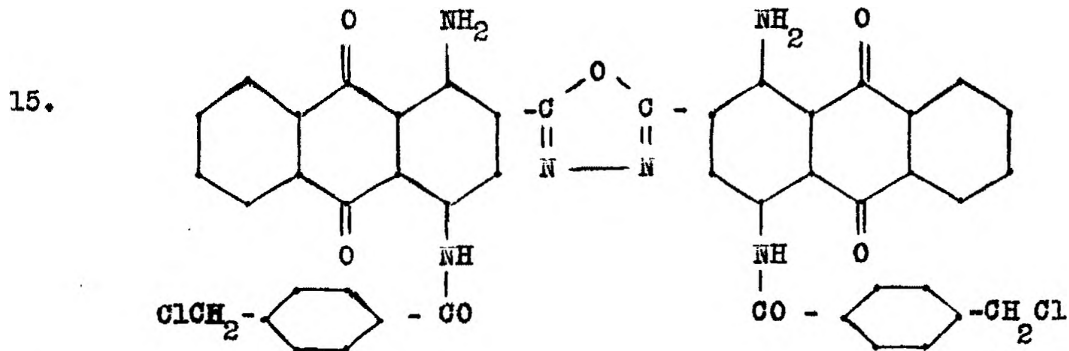
278914

da, en tina de hidrosulfito alcalino, sobre algodón y celulosa regenerada, tinturas azules que tiran al verde, de excelentes propiedades de solidez.

5. El compuesto mencionado en primer lugar puede obtenerse por acilación de la correspondiente amina con cloruro de para-clorometil-benzoilo en nitrobenzeno a 120°.

EJEMPLO 6.

10. 10 partes del compuesto de la fórmula



20.

se incorporan a 200 partes de oleum de un contenido del 20% de SO₃ y se agitan durante 1 hora a temperatura ambiente.

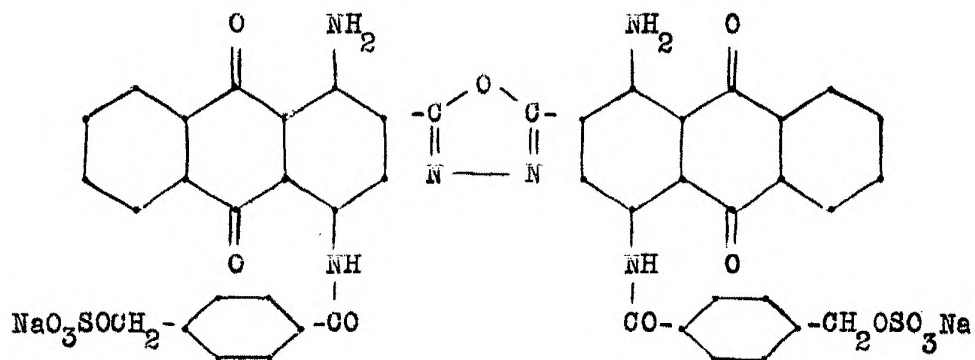
25. Luego se calienta a 50° y se agita a esta temperatura durante 5 horas. El acabado se efectúa tal como se ha expuesto en el ejemplo 1.

El colorante de tina soluble en agua que así se obtiene corresponde a la fórmula presunta



270014

5.



10.

Por el procedimiento tintóreo A, se obtienen con este colorante tinturas verdeazuladas de buenas propiedades de solidez.

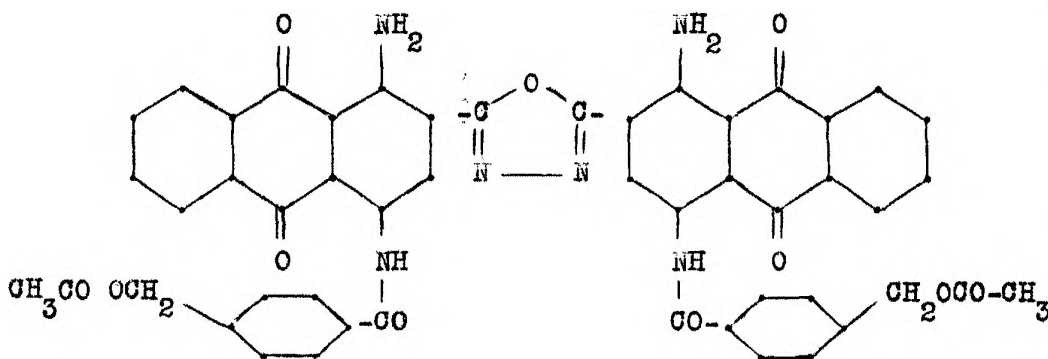
15.

El compuesto mencionado en primer lugar puede obtenerse por acilación a 120°, en nitrobenzono, de la correspondiente amina con cloruro de para-clorometil-benceno.

Si en lugar del compuesto mencionado en primer lugar se emplea el de la fórmula

20.

25.





278914

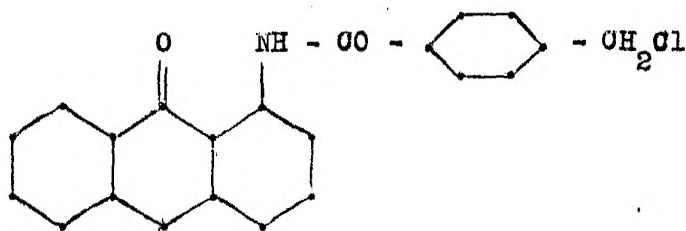
(obtenido por acilación de la correspondiente amina con cloruro de meta-acetoximetil-benzoilo en nitrobenzeno a 150°) y se agita durante 4 horas a temperatura ambiente, en oleum de 10% de contenido de SO₃, se obtiene igualmente un colorante soluble en agua.

5.

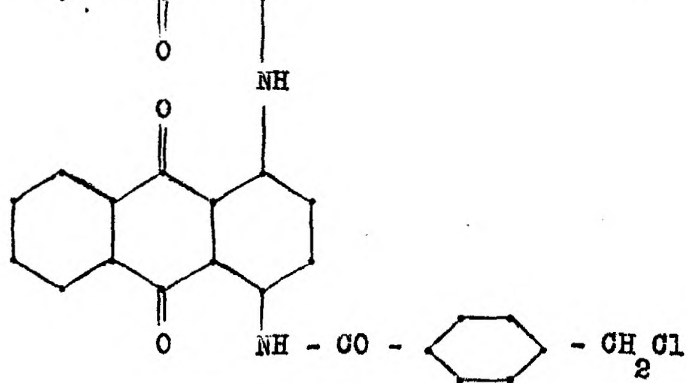
E J E M P L O 7.

7,6 partes del compuesto de la fórmula

10.



15.



20.

25.

se incorporan a 130 partes de ácido sulfúrico al 96% y se agitan durante 13 horas a temperatura ambiente. La solución, de color pardo rojizo, se enfría luego hasta 0° y en el curso de 15 minutos se instilan 147 partes de oleum de 66% de contenido de SO₃, con lo que la temperatura se remonta hasta unos 20°. A continuación se calienta hasta 60°, se mantiene

30.

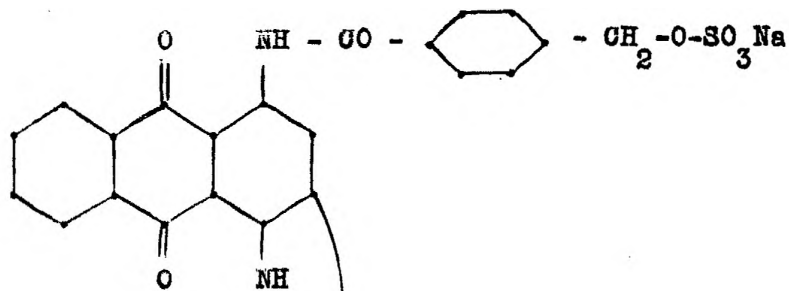


278514

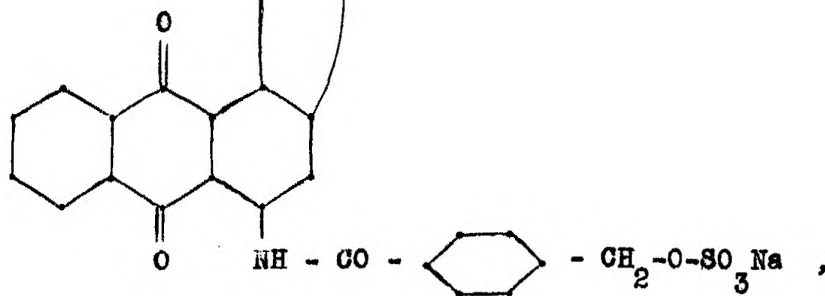
esta temperatura durante 1 hora y se agita durante 7 horas a temperatura de 100 a 105°. Después del enfriamiento, se vierte cuidadosamente sobre hielo y se acaba de manera análoga a la del ejemplo 1. El nuevo colorante de tina así obtenido corresponde verosímilmente a la fórmula

5.

10.



15.



20.

El compuesto mencionado en primer lugar puede obtenerse por acilación de 4,4'-diamino-1,1'-diantrímida con cloruro de para-clorometil-benzoilo en nitrobenzenceno a temperatura de 160 a 170°.

25.

Procedimiento tintóreo B.

1,5 partes de colorante se suspenden en 500 partes de agua a 60°C. El colorante suspendido se tina en un

278314

-4

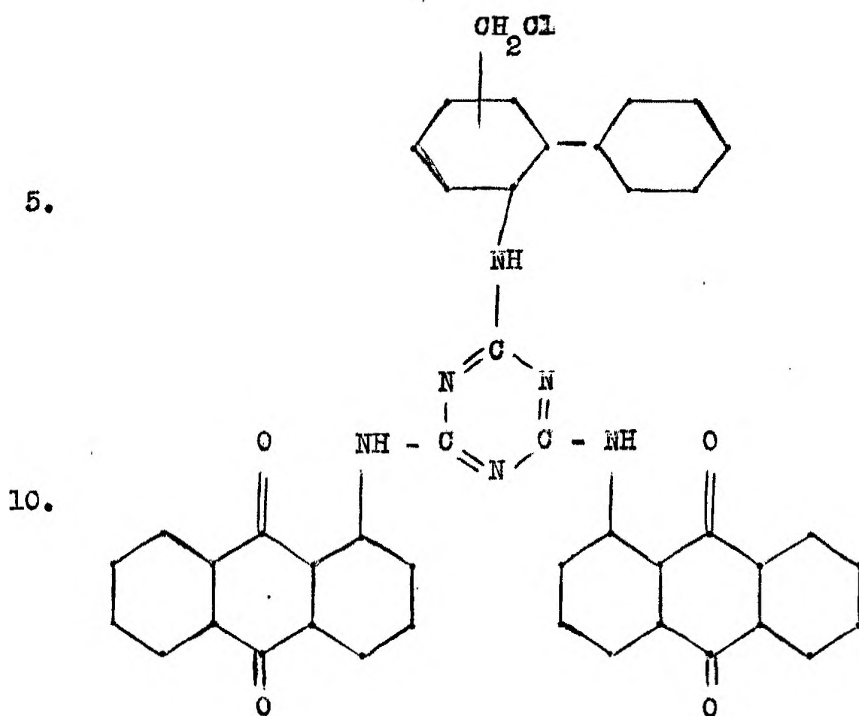


baño tintóreo que contiene 20 partes de lejía sódica al 30% y 12 partes de hidrosulfito sódico en 3500 partes de agua. En este baño tintóreo se introducen a 60°C 100 partes de algodón bien humectado y se tiñe durante 10 mi-

5. nutos a dicha temperatura, con adición de 60 partes de cloruro sódico. Se aumenta luego la temperatura hasta 60°C y se añaden otras 60 partes de cloruro sódico. Al cabo de 15 minutos, se aumenta la temperatura del baño a 80°C y se prosigue tiñendo durante 15 minutos todavía a dicha temperatura. A continuación se saca el algodón del baño, se le oxida, se le neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga con agua caliente y con agua fría y se le seca. Se obtiene una tintura pardoolivácea.
- 10.

15. E J E M P L O 8.

7,4 partes del compuesto de la fórmula

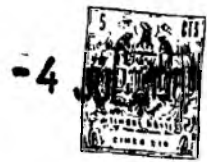


15.

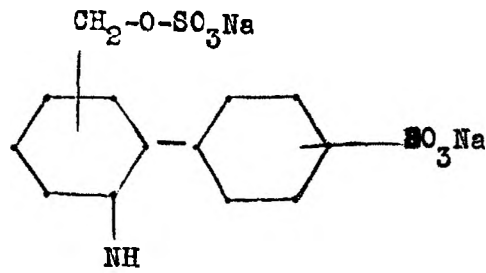
(sintetizado según la patente norteamericana 2.742.466, ejemplo 12, por clorometilación de 2,4-di-(1'-antraquinonilamino-6-(2"-difenilamino)-s-triazina con éter bis-clorometílico en ácido sulfúrico al 98%, a temperatura de 5 a 10°) se incorporan a 190 partes de oleum de un contenido de 10% de SO₃ y se agitan durante 23 horas a temperatura ambiente. El acabado se efectúa tal como se ha expuesto en el ejemplo 1.

25.

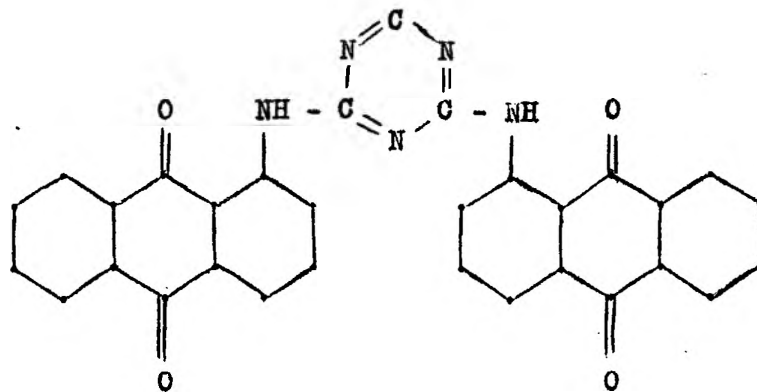
El nuevo colorante de tina soluble en agua corresponde verosímilmente a la fórmula



5.



10.



15.

Procedimiento tintóreo C

20. Se disuelven en 500 partes de agua a 60°C 2,0 partes de colorante. El colorante disuelto se tina en un baño tintóreo que contiene 20 partes de lejía sódica al 30% y 12 partes de hidrosulfito sódico en 3500 partes de agua. En este baño tintóreo se introducen a 50°C 100 partes de algodón bien humectado y se tiñe durante 45 minutos a 50°C. Al cabo de 10 minutos de teñido, se añaden 60 partes de cloruro sódico y al cabo de 20 minutos más de teñido se añaden otras 60 partes de cloruro sódico. A continuación se saca el algodón del baño, se le oxida, se le neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga con

25.

30. agua caliente y con agua fría y se le seca. Se obtiene una



000000 - 4 JUL

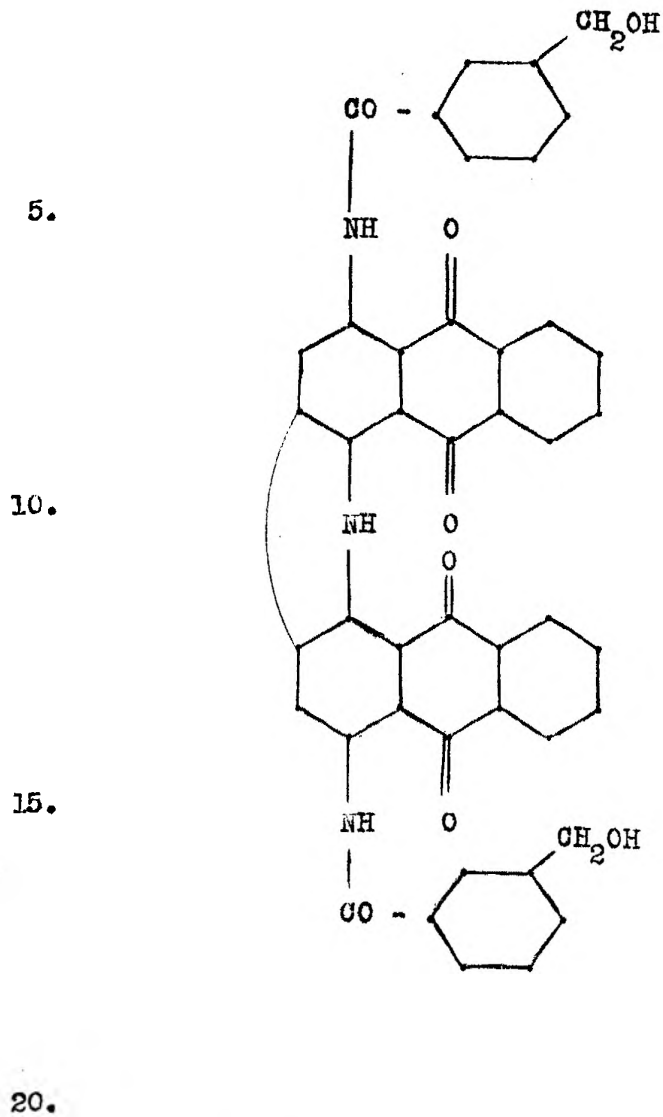
tintura amarilla.

Por los métodos expuestos en los ejemplos 1 a 8 pueden emplearse también los compuestos clorometilo que se indican a continuación, y se originan entonces colorantes que tienen con los matices incluidos entre paréntesis.

- 5. Monoclorometildibenzantrona (azul)
- Monoclorometiltriclorodibenzantrona (azul)
- Monoclorometilisodibenzantrona (violado)
- Monoclorometilbromisodibenzantrona (violado)
- 10. Mono-, di- y tri-clorometilpirantrona (amarillo anaranjado)
- Monoclorometildibenzopirenquinona (amarillo)
- Clorometil-2,8-difenilantraquinon-1';2'-(N)-5';6'-(N)-ditiazol (amarillo)
- 15. Diclorometilantraquinondiacridona (violado)

E J E M P L O 9.

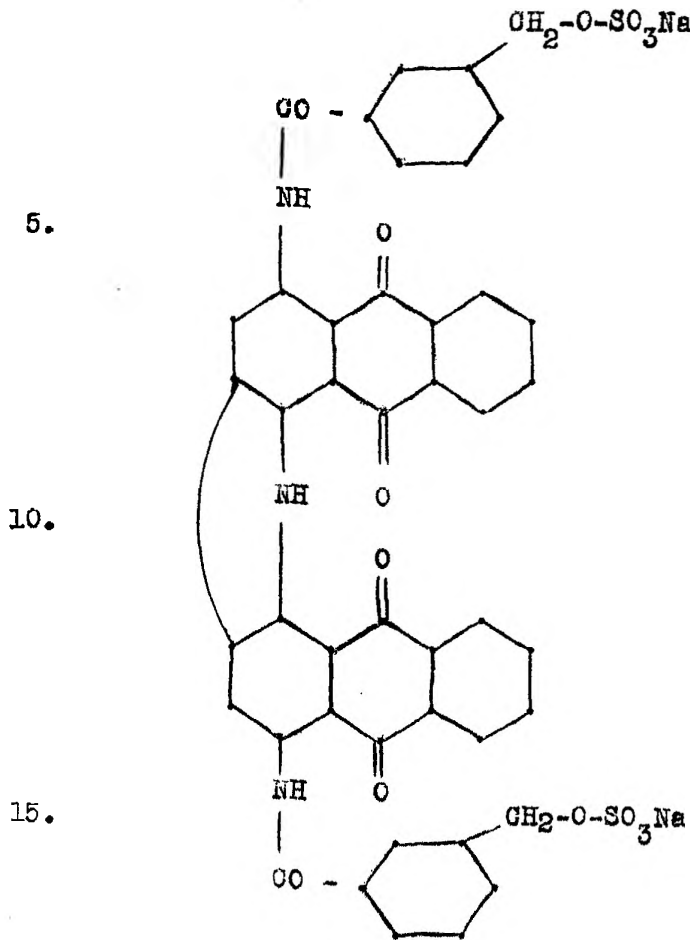
7,3 partes del compuesto de la fórmula



25.

se incorporan a 190 partes de óleum de un contenido de 10% de SO_3 , se disuelven y se calientan durante 17 horas a temperatura de 50 a 55°. El acabado se efectúa de modo análogo al de ejemplo 1. El nuevo colorante de tina corresponde verosímilmente a la fórmula

278914



20. Tiñendo por el procedimiento tintóreo B, se obtienen con este colorante tinturas oliváceas intensas.

25. El colorante mencionado en primer lugar puede obtenerse por acilación de 4,4'-diamino-1,1'-diantrímida con cloruro de meta-acetoximetilbenzoilo en nitrobeneno, a 160°, y carbazolización del producto obtenido en ácido sulfúrico al 96%, con lo que se reparten simultáneamente los dos grupos acetoxi, análogamente a la patente alemana 935.988, ejemplo 9.



078014

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad suizas, núms. 7873/61, depositada el 5 de Julio de 1961, y 5902/62 del 16 de Mayo de 1.962, existiendo en ambas

5. unidad de invención:

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina provistos de grupos sulfato, caracterizado por el hecho de que colorantes de tina que presentan un grupo halogenalquilo puro, ligado directamente a un átomo

10. de carbono de un anillo heterocíclico, o en particular aromático, de la molécula de colorante (de preferencia un grupo halogenalquilo de peso molecular bajo, con 4, a lo sumo, átomos de carbono, como un grupo bromoetilo o, en particular, un grupo clorometilo) se tratan con ácido sulfúrico que contiene anhídrido sulfúrico, a temperatura desde

15. la ambiente hasta, a lo sumo, sólo débilmente elevada.

2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplea óleum al 1 a 30%.

20. 3. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el tratamiento se efectúa a temperatura ambiente durante 1 a 30 horas.

25. 4. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de

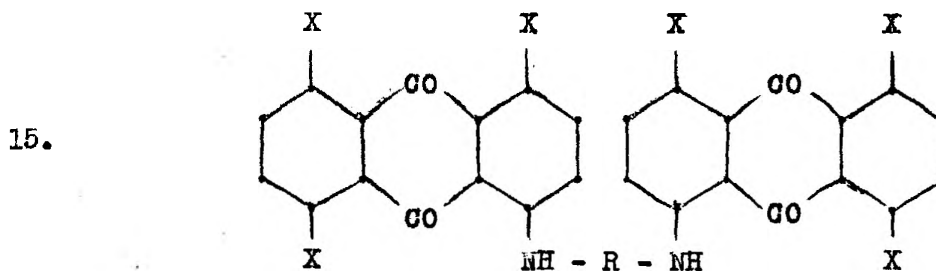
27004



que se emplean colorantes de tina que contienen grupos clorometilo y que presentan 5, por lo menos, anillos yuxtapuestos o 2, por lo menos, unidades antraquinónicas.

5. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que en concepto de colorantes de tina se emplean derivados de bis-antraquinonilo.

6. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho que se emplean colorantes de tina de la fórmula

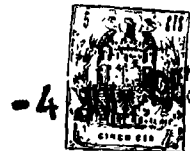


20. en que 4, por lo menos, de las X indicadas significan átomos de hidrógeno y las otras X significan grupos aroilamino, de los que uno por lo menos presenta un grupo de ácido sulfónico, y en que R significa un radical 1,3,5-triazínico o un radical oxodiazólico.

25. 7. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que en concepto de colorantes de tina se emplean compuestos acediantrónicos.

30. 8. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho

270314



de que en concepto de colorantes de tina se emplean compuestos de diantrimidocarbazol.

5. 9. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que se emplean derivados de dibenzantrona o de isodibenzantrona.
10. 10. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que se emplean colorantes de tina que presentan el grupo clorometilo ligado directamente a un átomo de carbono del radical arilo de un grupo aroilamino presente en el colorante de tina.
15. 11. Procedimiento definido en una de las reivindicaciones 1 a 10, que en una alternativa de realización se caracteriza por el hecho de que colorantes de tina que presentan un grupo hidroxialquilo puro, ligado directamente a un átomo de carbono de un anillo heterocíclico, o en particular aromático, de la molécula de colorante (de preferencia un grupo hidroxialquilo de peso molecular bajo con 4 átomos de carbono a lo sumo, como un grupo hidroximetilo) se tratan con ácido sulfúrico que contiene anhídrido sulfúrico, de preferencia a temperatura elevada.
20. 12. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que una alternativa de realización se caracteriza por el hecho de que colorantes de tina que presentan un grupo aciloxialquilo puro, ligado directamente a un átomo de carbono de un anillo heterocíclico, o en particular aromático, de la molécula de colorante (de preferencia un grupo aciloxialquilo de peso molecular bajo con 4 átomos de carbono a lo sumo, como un grupo aceto-
- 25.
- 30.



273014

- 4 JUL

ximetilo) se tratan con ácido sulfúrico que contiene anhídrido sulfúrico, a temperatura desde la ambiente hasta a lo sumo, sólo débilmente elevada.

13. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina provistos de grupos sulfato.
- 5.

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

Madrid, a 4 de Julio de 1.962.

10.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAVIER ISEERN ARNAL DE

P.F.

