



279972

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",
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos colorantes
de tina que contienen grupos de ácido sulfónico, que están
exentos de amida de amida de ácido carboxílico y de grupos azo,
pero que presentan dos entraquinonas enlazadas sobre un anillo
5. tiofeno, furano, pirrol, imidazol, oxazol, tiazol, triazol
o tiadiazol.

Como entraquinonas son de comprender no solo los ani-
llos de 9,10-dioxoantraceno tricíclicos, sino también los que
presentan uno o varios anillos heterocíclicos condensados.



279972

El concepto "colorante de tina" comprende colorantes, que se hacen reaccionar mediante reducción en una forma llamada leuco o de tina, que muestra una mejor afinidad para fibras celulósicas naturales o regeneradas, en comparación con la forma ne-reducida, y que se transforma de nuevo en el sistema cromóforo original mediante oxidación.

5.

Aparte de por lo menos un grupo de ácido sulfónico, los colorantes pueden contener asimismo los sustituyentes habituales en colorantes de tina, por ejemplo átomos de halógeno, grupos alcoxi, grupos alquilo, grupos de amida de ácido sulfónico, grupos sulfónicos y similares, pero no deben contener grupos azo o de amida de ácido carboxílico, es decir no deben contener ningún grupo acilamino.

10.

Tales sustituyentes pueden efectuar eventualmente con ellos mismos o con celulosa un enlace químico, como por ejemplo los grupos halogenopiridazona, isotiocianato, epoxi, beta-halogenoetil-sulfona, beta-sulfatoetilsulfona, vinilsulfona o de N,beta-sulfatoetilamida de ácido sulfónico.

15.

Bajos grupos de ácido sulfónico deben comprenderse aquí, grupos de ácido sulfónico estables, que no se separen en la tina.

20.

Los nuevos colorantes se obtienen:

a) si se trata con agentes que sulfonan hasta la introducción de por lo menos un grupo SO_3H , un colorante de tina exento de grupos azo o de grupos de urea, que muestra en la forma arriba definida dos antraquinonas enlazadas sobre un anillo tiofeno, furano, pirrol, imidazol, oxazol, tiazol, triazol o tiadiazol, o

25.

30.



279972

b) si se somete a hidrolisis, un colorante de tina exento de grupos azo o de urea, que muestra en la forma arriba definida dos antraquinonas enlazadas sobre un anillo tiofeno, furano pirrol, imidazol, oxazol, triazol o tiadiazol, y por lo menos un grupo de ácido sulfónico transformado funcionalmente, por ejemplo un grupo de haluro de ácido sulfónico, o

5.

c) si se trata con medios que cierran el anillo, un colorante de tina, que muestra por lo menos un grupo de ácido sulfónico y que está exento de grupos azo, o un producto intermedio correspondiente de colorante de tina, que muestra entre dos anillos de las dos antraquinonas definidas más arriba, por lo menos una agrupación ciclizable en un anillo heterocíclico^f 5 de la forma mencionada, o

10.

15.

d) si se trata con agentes de oxidación, un colorante de tina exento de grupos azo o de urea, y que muestra dos antraquinonas enlazadas sobre un anillo tiofeno, furano, pirrol, imidazol, oxazol, tiazol, triazol o tiadiazol de la forma definida más arriba y que presenta también un sustituyente oxidable en un grupo de ácido sulfónico.

20.

Para la forma de realización a) del presente procedimiento entran en consideración, como materias de partida, colorantes de tina, que están exentos de grupos acilamino y que muestran de la forma definida un puente tiofeno, furano, pirrol, imidazol, oxazol, tiazol, triazol o tiadiazol entre dos antraquinonas.

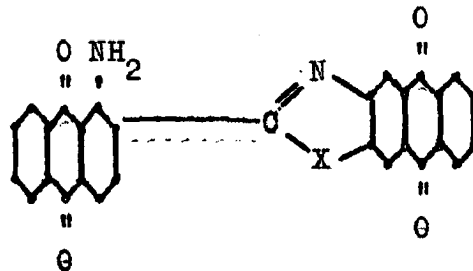
25.



279972

Como ejemplos de tales materias de partida merecen mencionarse los compuestos de las fórmulas

5.

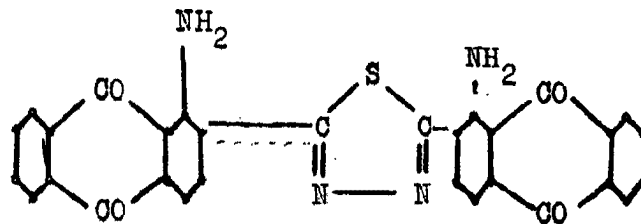


(X = O ó S)

10.

y

15.



20.

25.

30.

La sulfonación de tales colorantes de tina puede efectuarse de acuerdo con métodos de por sí conocidos, por ejemplo mediante calentamiento con oleum o en ácido sulfúrico. Mediante tratamiento con ácido clorosulfónico, se obtienen cloruros de ácido sulfónico, que pueden ser transformados en colorantes de tina de acuerdo con la invención según la forma de realización b) del presente procedimiento mediante hidrólisis, por ejemplo mediante hidróxidos alcalinos o carbonatos alcalinos en un medio acuoso.



1972

- Para la forma de realización c) del presente procedimiento entran en consideración como materiales de partes, colorantes de tina que no contienen ningún grupo azo, pero que muestran el grupo de ácido sulfónico característico para los
5. colorantes de acuerdo con la invención y además todavía una agrupación, que es capaz de cerrar un anillo 5 de la forma mencionada. Como tal agrupación merece mencionarse, por ejemplo el puente imino entre dos antraquinonas de la forma definida que es adecuado para una carbazolación.
10. La carbazolación debe efectuarse naturalmente bajo condiciones, que no producen ningún desdoblamiento de los grupos de ácido sulfónico presentes en las materias de partida o, en el caso de que no haya grupos de ácido sulfónico en las materias de partida, bajo introducción al mismo tiempo de por lo
15. menos uno de estos grupos, por ejemplo mediante ácido sulfúrico o bien oleum.
- Si los colorantes de tina exentés de grupos azo y grupos de urea, contienen ya un anillo 5 heterocíclico de la forma citada, y por ejemplo un grupo Cl-CH_2 , puede transformarse
20. éste, mediante reacción con tiourea y desdoblamiento del grupo isotiuronio que se ha formado, mediante álcali, en un grupo HS-CH_2 , que puede oxidarse en el grupo de ácido sulfónico, de acuerdo con la forma de realización d) del presente procedimiento.
25. Los colorantes obtenidos de acuerdo con el presente procedimiento, son nuevos. Son muy adecuados para el teñido de los más diversos materiales, en particular para el teñido o estampado de materiales textiles de celulosa natural o regenerada, según los procedimientos usuales de teñido en tina y
30. estampado. Los tintes y estampados obtenidos, son por regla



2799

general resistentes al cloro y se caracterizan por su excelente resistencia a la luz y a la humedad, en particular tienen una buena resistencia a la sosa hirviendo.

5. Los tintes que se obtienen con los colorantes de acuerdo con la invención son también resistentes a la limpieza al seco y resistentes a la migración. Por esta razón, los tejidos teñidos pueden cubrirse con resinas artificiales, por ejemplo con cloruro de polivinilo, sin que el colorante migre hacia el interior de la materia artificial, lo que es de especial interés en la fabricación de cueros artificiales.

10. En comparación con los colorantes de tina clásicos, los colorantes de tina de acuerdo con la invención tienen la ventaja de una mejor capacidad de igualación y teñido a fondo; en el tinte en aparatos, aunque se forma cierta espuma,
15. no resultan tintes malos por la separación de colorante reoxidado, y no se necesita con los colorantes de tina clásicos, la pigmentación precisa en el teñido de cuerpos de bobina, por ejemplo bobinas cruzadas o tricots encima la devanadera; además pueden emplearse en forma de soluciones en procedimiento
20. rápido de fular y no precisan una forma comercial finamente dispersa ni tampoco ninguna forma de pasta especial, para que desaparezcan las desventajas (inestabilidad de la pasta, polvo y necesidad de uno o varios procedimientos de trabajo para la preparación de polvos finamente dispersos).

25. Finalmente se dejan entinar, en general, a temperatura ambiente y eventualmente con agentes de producción suave. Muestran una buena solubilidad en la tina, y en especial sobre celulosa regenerada se obtienen tintes fuertes y muy
30. iguales, que tienen muchas veces el mismo tono como los correspondientes tintes de algodón.



10072

En los ejemplos siguientes, las partes, mientras no se indique lo contrario, significan partes en peso, los porcentajes, tantos por ciento sobre el peso y las temperaturas se indican en grados Celsius. Entre una parte de peso y una

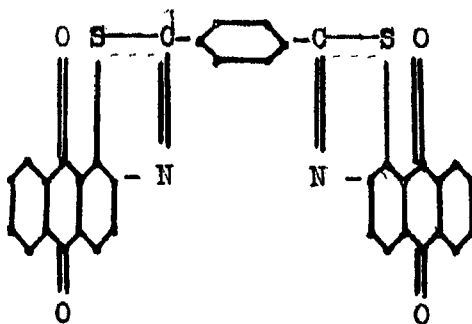
5. parte de volumen existe la misma relación que entre el gramo y el mililitro.

10.

EJEMPLO 1.

4,2 partes del colorante de la fórmula

15.



20.

25.

se introducen y disuelven en 150 partes de oleum de un contenido del 10% en SO₃. Luego se calienta bajo agitación durante una hora de 100 a 105° y durante tres horas de 120 a 125°. Después del enfriado se vierte cuidadosamente sobre unas

1000 partes de hielo, el producto precipitado se filtra,

y se lava en 1000 partes de agua. Se neutraliza a fondo entre

30.

50 y 60° con lejía de sosa, y tras adición de 50 par-



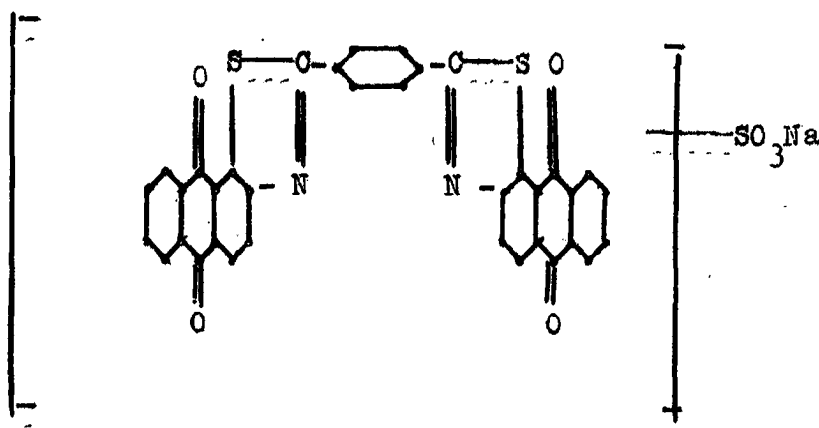
279072

tes de cloruro sódico se filtra y se seca el colorante precipitado.

El nuevo colorante corresponde a la fórmula

5.

10.



15.

y es completamente soluble en agua con coloración amarilla.

20.

RECETA DE TEÑIDO:

25.

30.

0,15 partes del colorante se disuelven en 50 partes de agua caliente. La solución amarilla se vierte en una solución caliente a 60° de 2 partes de lejía de sosa al 30% y 1,2 partes de bisulfito sódico en 350 partes de agua, seguidamente se introduce con 10 partes de algodón y se tiñe durante 45 minutos a 60°, bajo adición de 12 partes de cloruro sódico. Tras el teñido se oxida, se lava, se acila, se enjuaga bien nuevamente y se enjabona hirviendo. Se obtiene una



279972

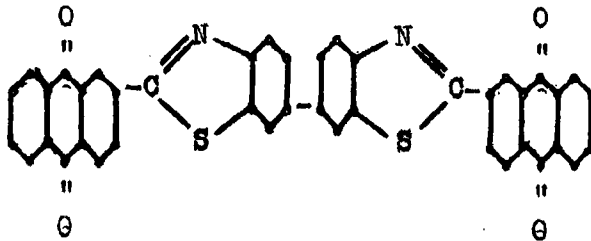
coloración amarilla verdosa brillante de solidez característica.

EJEMPLO 2.

5.

5 partes del colorante de la fórmula

10.



15.

20.

se introducen y disuelven en 150 partes de oleum de un contenido del 10% en SO₃. Luego se calienta bajo agitación durante 5 horas de 120 a 125°C. Después del enfriado se vierte cuidadosamente sobre unas 1000 partes de hielo, el

25.

producto precipitado, se filtra, se disuelve entre 40 y 50° en unas 500 partes de agua y se neutraliza a fondo con lejía de sosa. Después de la adición de 75 partes de cloruro de sodio se filtra el colorante precipitado y se seca entre 90 y 100° en vacío.

30.

10 AGO. 

279972

El nuevo colorante es una mezcla de la sal sódica de los ácidos mono y disulfónicos de los colorantes de partida de la fórmula indicada y es completamente soluble en agua.

5. Según el procedimiento de teñido indicado en el ejemplo se obtiene con este colorante coloraciones amarillas de solidez característica.

E J E M P L O 3.

10.

A una suspensión de 3,4 partes de sal sódica del ácido 2-amino-3-hidroxi-antraquinon-x-sulfónico en 60 partes de N-metil-pirrolidina se añade bajo agitación una solución a 90° de 3,15 partes de cloruro del ácido 1-nitro-antraquinon-2-carboxilo en 70 partes de nitrobenceno seco, y la mezcla se agita durante 15 horas entre 145 y 150°C.

15.

Después de refrigeración se elimina mediante filtración las pequeñas dosis de productos derivados originados y el producto principal se obtiene de lo filtrado después de la separación del nitrobenceno mediante destilación con vapor de agua.

20.

La solución de 2,5 partes del producto en 100 partes de ácido sulfúrico concentrado se calienta entre 100 y 105° durante 2 horas. Luego se precipita el producto intermedio originado mediante dilución de la solución de ácido sulfúrico sobre una concentración del 73%, se filtra con ácido sulfúrico al 70%, y seguidamente se lava con agua.

25.

La suspensión del producto húmedo en 300 partes de agua se agita media hora a 50° tras la adición de 16,5 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y 6,25 partes de

30.

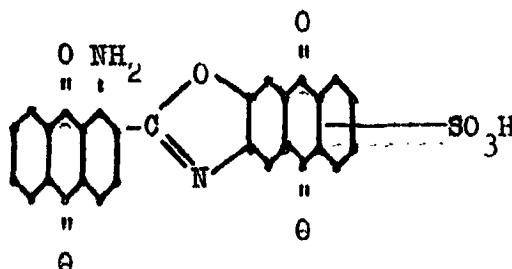
10 AGO.



279972

bisulfito sódico. Mediante tratamiento de la solución origina-
da con aire y sal se obtiene el colorante de la fórmula

5.



10.

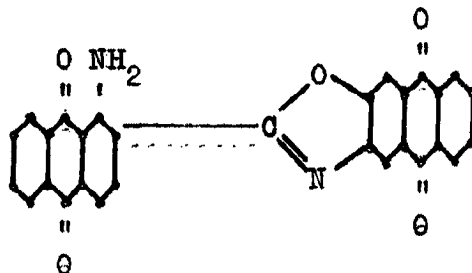
15.

El colorante tiñe algodón en tonos rojos de buenas
propiedades de solidez.

El ácido 2-amino-3-hidroxi-antraquinon-x-sulfónico pue-
de obtenerse mediante tratamiento de dos horas a 140° de 2-ami-
20. no-3-hidroxi-antraquinona con oleum al 27% en presencia de ácido
bórico y sulfato de mercurio.

Un colorante de propiedades similares puede obtenerse
mediante desleido a 85° en varias horas de 10 partes del
colorante de la fórmula

25.



30.

10 ASC



279972

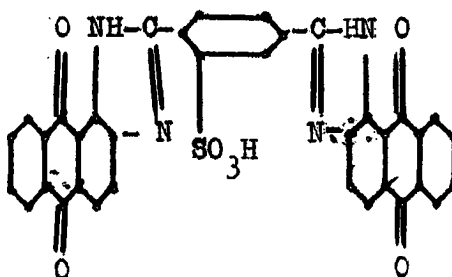
5. con una mezcla de 100 partes de oleum al 27%, 5 partes de ácido bórico y una parte de sulfato mercuríco(I), repartición sobre hielo, disolución del producto precipitado y filtrado en caliente, dilución en solución de carbonato sódico y precipitado con cloruro sódico.

E J E M P L O 4.

10. 4,9 partes de sulfato tereftálico exento de agua y 11 partes de 1,2-diamino-antraquinona se introducen en 150 partes de monohidrato sulfúrico, y la mezcla se calienta a 155°, durante 8 horas. Luego se deja descender la temperatura a 70°, y se añade a esta temperatura en la mezcla, y gradualmente 15. 60 partes de agua, se refrigera a temperatura ambiente, se filtra el colorante precipitado, se lava con ácido sulfúrico al 70% y seguidamente con solución de cloruro sódico muy diluido.

20. El colorante tiñe algodón de tina rojovioleta en tonos amarillos de buenas propiedades de solidez y corresponde a la fórmula

25.



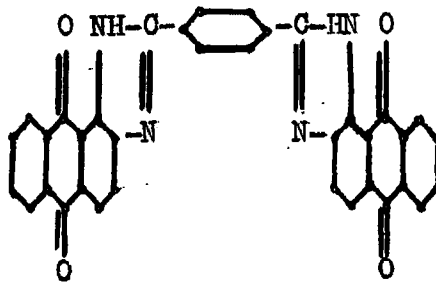
30.



279972

Un colorante con propiedades similares puede obtenerse mediante tratamiento del colorante, descrito en el ejemplo 1 de la patente británica 867 160, de la fórmula

5.



10.

15.

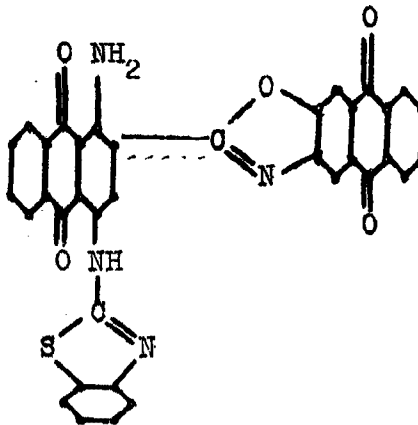
con agentes que sulfonan a altas temperaturas y en presencia de sulfato mercúrico(I).

EJEMPLO 5.

20.

3 partes del colorante de la fórmula

25.

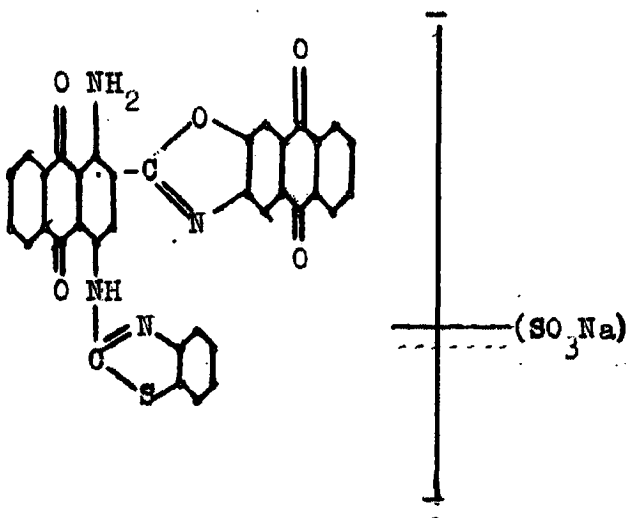




279972

- se introducen en una mezcla de 50 partes de oleum al 10%, 2 partes de ácido bórico y 0,3 partes de sulfato mercúrico(I) y se diluye profundamente a 85°, hasta que una prueba es completamente disuelta en agua. La mezcla refrigerada se distribuye sobre agua helada. Lo precipitado separado se filtra, se suspende a 80° en agua y se neutraliza con solución de hidróxido sódico. El colorante precipita mediante adición de cloruro sódico. El colorante tinte algodón de tina en tonos azul grises fuertes de propiedades de solidez excelentes y corresponde a la fórmula
- 10.

15.



20.

25.

El colorante de partida puede obtenerse, por ejemplo mediante reacción a 165° del 2-(1',4'-diaminoantraquinonil-2')-5,6-ftaloilbenzoxazol con 2-clorobenzotriazol en fenol.



270072

REIVINDICACIONES

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades de las demandas de patentes suizas N° 9453/61 del 11 de agosto de 1961 y N° 7459/62 del 20 de junio de 1962, existiendo en ambas unidades de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina, que contienen por lo menos un grupo de ácido sulfónico y por lo menos un anillo 5 heterocíclico, pero que están exentos de grupos azo o de urea, caracterizado porque
5. a) se trata con agentes que sulfonan hasta la introducción de por lo menos un grupo SO_3S , un colorante de tina exento de grupos azo y de urea, que muestra dos antraquinonas enlazadas sobre un anillo tiofeno, furano, pirrol, imidazol, oxazol, tiazol, triazol o tiadiazol, o
 10. b) se somete a hidrólisis, un colorante de tina exento de grupos azo y de urea, que muestra dos antraquinonas enlazadas sobre un anillo tiofeno, furano, pirrol, imidazol, oxazol, tiazol, triazol o tiadiazol y por lo menos un grupo alterado funcionalmente, por ejemplo un grupo de haluro sulfónico, en un grupo SO_3H saponificable, o
 15. c) se trata con un agente que cierra anillos, un colorante de tina o un producto intermedio de colorante de tina, exento de grupos azo, que muestra por lo menos un grupo de ácido sulfónico, y que entre ambos anillos de las dos antraquinonas presenta por lo menos una agrupación ciclizable de la forma
 - 20.



279972

- citada en un anillo 5 heterocíclico, y, caso que en el material de partida no exista ningún grupo SO_3H , tal agente se elige, de forma que produzca además del cierre del anillo la introducción de un grupo de ácido sulfónico o una agrupación convertible en un grupo de ácido sulfónico, o
5. d) se trata con agentes de oxidación un colorante de tina exento de grupos azo o de urea, que muestra dos antraquinonas enlazadas sobre un anillo tiofeno, furano, pirrol, imidazol, oxazol, tiazol, triazol, o tiadiazol, y un sustituyente oxidable en un grupo de ácido sulfónico.
- 10.

2. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se saponifican con alcalis acuosos hasta lograr los ácidos sulfónicos correspondientes, cloruros de ácidos sulfónico de colorantes de tina, que muestran por lo menos un anillo tiazol u oxazol y dos antraquinonas.
- 15.

3. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se sulfonan con oleum colorantes de tina, que muestran por lo menos un anillo tiazol u oxazol y por lo menos dos antraquinonas.
- 20.

4. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 3, caracterizado porque se utilizan colorantes que muestran dos anillos tiazol.
- 25.

5. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se calientan y
- 30.



279972

eventualmente se entinan en ácido sulfúrico concentrado
productos de condensación de haluros antraquinon-2-carboxí-
licos y ácido 2-amino-1- o -3-hidroxi- o bien mercapto-an-
traquinonsulfónico con objeto de formar anillo.

5.

6. Procedimiento para la preparación de colorantes
de tina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria
que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por
una sola de sus caras.

10.

Madrid, a 10 de agosto de 1962.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIIME ISERN MIRALLES

P.F.