

2 8 2 6 0 4

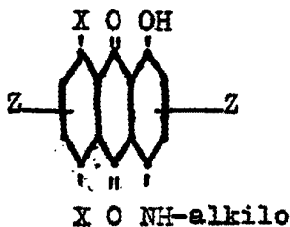
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DIOXI-DIAMINOANTRAQUINONAS HALOGENADAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a dioxo-diaminoantraqui-
nonas halogenadas de la fórmula



5.

en la que

- una X significa un grupo OH,
- la otra X significa un grupo amino, eventualmente alquilado,

10.

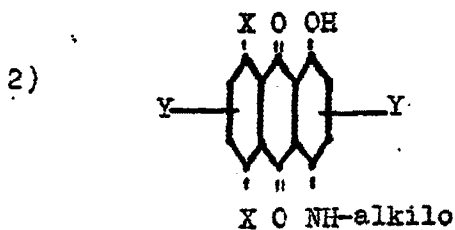
282604



una Z significa un átomo de halógeno y la otra Z significa un grupo alkilo.

Se llega a los colorantes de este invento si se trata una dioxi-diaminoantraquinona de la fórmula

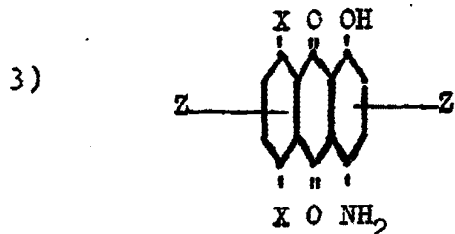
5.



10.

con agentes halogenantes, o bien si se trata un compuesto de la fórmula.

15.



20.

con agentes alquilantes, en cuyo caso en las fórmulas indicadas,

- 25.
- una X significa un grupo oxi,
 - la otra X significa un grupo amino,
 - una Y significa un átomo de hidrógeno,
 - la otra Y significa un grupo alkilo,
 - una Z significa un átomo de halógeno, y
 - la otra Z significa un grupo alkilo.

282604



5. Los materiales de partida de la fórmula 2) contienen de preferencia, como radicales alkilo, radicales de alkilo inferior, como los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo, o también radicales de alkilo sustituidos, como por ejemplo los radicales bencilo. Pueden alkilarse sólo uno o bien ambos grupos amino. El radical alkilo es también, de preferencia, un radical de alkilo inferior, que eventualmente puede estar substituido, por ejemplo por un radical bencénico o un radical heterocíclico, como el radical furano. A título de ejemplos cabe mencionar los compuestos siguientes:

- 10.
- 15.
- 1,5-dioxi-4-amino-8-metilamino-3 o 7-metil-antraquinona,
 - 1,5-dioxi-4-amino-8-etilamino-3-metil-antraquinona,
 - 1,5-dioxi-4-amino-8-isopropilamino-3-metil-antraquinona,
 - 1,5-dioxi-4-amino-8-metilamino-8-etil-antraquinona,
 - 1,5-dioxi-4,8-di(metilamino)-3-metil-antraquinona,
 - 1,8-dioxi-4-amino-5-metilamino-3 o 6-metil-antraquinona, y
 - 1,8-dioxi-4,8-di(metilamino)-3-metil-antraquinona.

20. En lugar de los productos homogéneos pueden emplearse también mezclas de los compuestos mencionados.

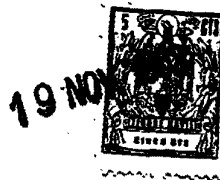
25. Los compuestos de esta índole pueden obtenerse, según procedimiento conocido, por reacción de leuco-1,5-dioxi-4,8-diamino- o -1,8-dioxi-4,5-diamino-antraquinona, o de los correspondientes ácidos sulfónicos, con aldehídos, por ejemplo con formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, benzaldehído o furfurool, para formar los correspondientes compuestos alquilados en el núcleo, y tratamiento de estos últimos con agentes N-alkilantes,



como por ejemplo haluros de alkilo, ésteres alkilsulfó-
nicos o, en particular, sulfatos de alkilo, o una mezcla
de alcoholes, por ejemplo metanol con ácido sulfúrico. Tam-
bién se puede hacer reaccionar con aldehidos una leuco-1,5-
5. -dioxi-4,8-diamino- o -1,8-dioxi-4,5-diaminoantraquinona en
la que uno o ambos grupos amino están alkilados, para lle-
gar a los compuestos de la fórmula 2).

En concepto de agentes halogenantes se emplean
convénientemente el cloro y, en particular, el bromo. La
10. halogenación se realiza ventajosamente en un disolvente,
de preferencia en ácido sulfúrico. Conviene emplear por
lo menos 5 partes del disolvente por 1 parte del compuesto
que se halogena. Las condiciones de la halogenación se eli-
gen de preferencia tales, que se introduzca alrededor de
15. un átomo de halógeno en la molécula oxiaminoantraquinónica.
Esto se logra, por ejemplo, empleando más o menos un mol
del agente halogenante por 1 mol de la oxiaminoantraqui-
nona. Es ventajoso efectuar la halogenación a temperatura
algo elevado, más o menos entre 20 y 100°. Si es preciso
20. pueden añadirse a la mezcla reaccional ácido bórico y los
catalizadores que de ordinario se emplean para las haloge-
naciones, como el yodo. Asimismo es posible efectuar la
N-alkilación de las 1,5-dioxi-4,8-diamino-3-alkilanttra-
quinonas o de las 1,8-dioxi-4,5-diamino-3-alkilanttraqui-
25. nonas, en particular cuando se realiza con metanol en ácido
sulfúrico, y la halogenación en el mismo recipiente, sin
aislar el compuesto de la fórmula 2).

El tratamiento final se efectúa empleando ácido
sulfúrico como disolvente, de conveniencia por incorpora-
ción de la mezcla reaccional a agua o vertiéndola sobre
30. hielo, con lo que se precipita el producto de la halogena-



ción y se le puede separar filtrando.

- Otra posibilidad de llegar a los colorantes de este invento consiste, como ya se ha expuesto, en tratar compuestos de la fórmula 3) con agentes alquilantes. En
5. concepto de agentes alquilantes entran en consideración los haluros de alquilo, como el cloruro de metilo, el bromuro de metilo, el bromuro de etilo o el cloruro de bencilo; los ésteres alquílicos de ácidos arilsulfónicos, como los ésteres metílico o etílico del ácido bencen-
10. o p-toluensulfónico, y en particular los ésteres alquílicos de ácido sulfúrico, como el sulfato de dimetilo o de dietilo. En lugar de los sulfatos de dialquilo pueden emplearse con el mismo buen resultado una mezcla de un alcohol alifático, en particular el metanol o el etanol, con ácido sulfúrico. Se actúa convenientemente a temperatura elevada, en
15. particular de 100 a 150°. Es conveniente realizar la alquilación en un disolvente, por ejemplo en nitrobenceno, clorobenceno o ácido sulfúrico. En lugar de un disolvente puede emplearse también con ventaja un gran exceso del agente
20. de alquilación.

En las condiciones de alquilación expresadas, sólo se presenta, por lo general, un grupo alquilo a lo sumo en un grupo amino.

- Los nuevos compuestos obtenidos según este procedimiento constituyen valiosos colorantes. Estos sirven,
25. tanto en forma de colorantes individuales como en forma de mezclas, de conveniencia después de transformados en una dispersión, para teñir fibras hidrófobas, de preferencia las de poliésteres aromáticos, como los tereftalatos
30. de polietileno. Se obtienen tinturas de un azul puro, con buena solidez a la luz y a la sublimación.

287004

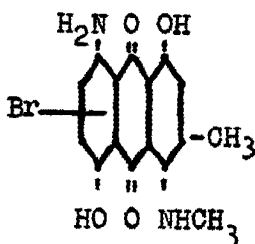


En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas se expresan en grados centígrados.

5. EJEMPLO 1.

Se disuelven en 300 partes de ácido sulfúrico 36,3 partes de 1,5-dioxi-4,8-diamino-3-metil-7-bromo-antraquinona, se mezclan, agitando y enfriando, con 16 partes de metanol y a continuación se calienta durante 3 horas a temperatura de 130 a 135°. El producto frío de la reacción se vierte sobre hielo, se aísla por succión el colorante, se lava éste hasta neutralidad y se le seca. El colorante, de la fórmula presunta

15.



20.

constituye un polvo azul que, en dispersión apropiada, tiñe las fibras de poliéster con tonos azules que tiran al verde, sólidos a la luz.

25.

Si en lugar de la 1,5-dioxi-4,8-diamino-3-metil-7-bromo-antraquinona se emplean cantidades equimoleculares de 1,5-dioxi-4,8-diamino-3-etil-, -propil-, bencil- o -furfuril-7-bromo-antraquinona, se obtienen colorantes de propiedades análogas.

282604



E J E M P L O 2.

5.

29,8 partes de 1,5-dioxi-4-metilamino-8-amino-3-metil-antraquinona se disuelven en 300 partes de ácido sulfúrico al 85%, 12 partes de ácido bórico y 0,3 partes de yodo, se mezclan con 10 partes de bromo y se calientan a 80° durante 4 horas. La mezcla reaccional fría se vierte sobre hielo. El colorante se precipita y es filtrado por succión, lavado con agua hasta neutralidad y secado.

10.

Este colorante, idéntico al obtenido según el ejemplo 1, se produce con buen rendimiento y, aplicado en forma de colorante dedispersión, tiñe las fibras depoliéster con tonos azules que tiran al verde, sólidos a la luz.

E J E M P L O 3.

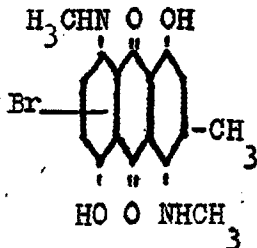
15.

36,3 partes de 1,5-dioxi-4,8-diamino-3-metil-7-bromo-antraquinona se disuelven en 300 partes de ácido sulfúrico concentrado y se mezclan, despacio y refrigerando, con 64 partes de metanol. A continuación se calienta durante 3 horas a temperatura de 130 a 135°. La mezcla reaccional fría se vierte sobre hielo y el colorante se filtra por succión, se lava hasta neutralidad y se seca.

20.

Este colorante, de la fórmula presunta

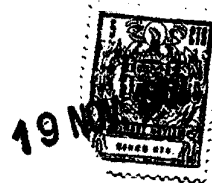
25.



30.

se obtiene en forma de polvo blanco, con buen rendimiento, y aplicado en dispersión acuosa tiñe las fibras de poli-

282604



éster con tonos verdes azulados sólidos a la luz.

E J E M P L O 4.

5. Se muele 1 parte de una pasta acuosa del colorante obtenido según el ejemplo 1 con 1 partes aproximadamente de lejía residual de celulosa sulfítica, seca, en un molino de rodillos, hasta formar una papilla fina con un contenido de colorante de 10% aproximadamente.

10. En un baño que contiene, por 1000 partes de agua, 1 a 2 partes de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecil-bencimidazol-disulfónico y 1 parte de solución acuosa concentrada de amoniaco, se purifican previamente durante media hora 100 partes de material fibroso de tereftalato de polietileno. A continuación se pasa el material a un baño tintóreo de 3000 partes de agua en el que se han dispersado 10 partes de la pasta colorante obtenida según el párrafo 12, con adición de 4 partes de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecilbencimidazol-disulfónico. El conjunto se calienta a 120° en un recipiente de presión y se mantiene a esta temperatura durante media hora aproximadamente.

15. A continuación se enjuaga bien y, si es preciso, se lava durante media hora, a temperatura de 60 a 80°, con una solución que contiene en 1000 partes de agua 1 parte de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecilbencimidazol-disulfónico. Se obtiene una tintura azul que tira al verde,

20. de buena solidez a la sublimación y a la luz.

25.

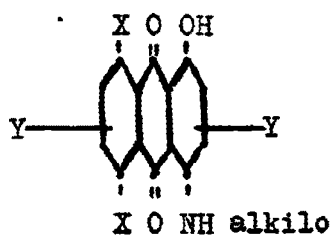
N.º 2826049



Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 13 476/61 del 20 de Noviembre de 1961.

5. 1. Procedimiento para preparar dioxi-diaminoantraquinonas halogenadas, caracterizado por el hecho de que se trata con agentes halogenantes una dioxi-diaminoantraquinona de la fórmula

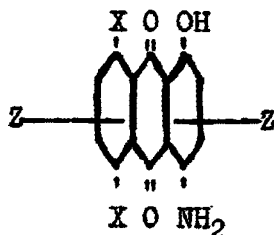
10.



15.

o de que se trata con agentes alquilantes un compuesto de la fórmula

20.



en cuyas fórmulas:

25.

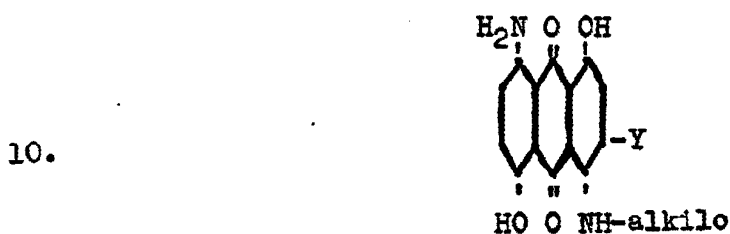
una X significa un grupo oxi,
 la otra X significa un grupo amino,
 una Y significa un átomo de hidrógeno,
 la otra Y significa un grupo alkilo, eventualmente substituído,



282654

una Z significa un átomo de halógeno, y la otra Z significa un grupo alkilo, eventualmente substituído.

5. 2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se parte de dioxi-diaminoantraquinonas de la fórmula



en la que "alkilo" e Y tienen el mismo significado que antes.

15. 3. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que en concepto de agentes halogenantes se emplean cloro o, en particular, bromo.

20. 4. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que la halogenación se realiza en ácido sulfúrico.

25. 5. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en concepto de agente alquilante se emplea una mezcla de un alcohol alifático y ácido sulfúrico.



282604¹⁹NO

6. Procedimiento para preparar dioxi-diaminoantraquinonas halogenadas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 11 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 19 de Noviembre de 1962

CIBA SOCIETE ANONYME

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P.P.