



285297

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

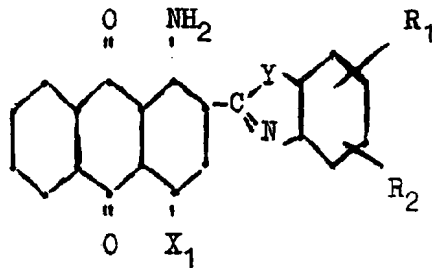
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COLORANTES DE AN-  
TRAQUINONA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME,  
residente en BASILEA (Suiza).

- . -  
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a colorantes de  
antraquinona exentos de grupos ácidos solubles en agua,  
que contienen en posición 1, un grupo amino; en posición  
2 un radical benzoxazol o benzotiazol y en posición 4 un  
5. átomo de halógeno o un grupo amino acilado con el radical  
de un ácido carboxílico alifático o un alquiléster de  
ácido carboxílico.

Los colorantes de conformidad con la invención,  
corresponden en especial a la fórmula

285297



5.

en la que

10.  $X_1$  significa un átomo de cloro o de bromo o bien un grupo amino acilado con el radical de un ácido carboxílico alifático que contiene a lo sumo 6 átomos de carbono, y preferentemente 4 a lo sumo, y

15.  $R_1$  y  $R_2$  significan cada una un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno o bien un grupo alkilo, alcoxi, amino, arilsulfonilo o amidosulfonilo, e

Y significa un átomo de oxígeno o de azufre.

20. Se llega a los nuevos colorantes, si 1-aminoantraquinonas, que

25. a) contienen en posición 2 un grupo de (N-ortohidroxi-fenil)-amida del ácido carboxílico o de (N-orto-mercapto-fenil)-amida del ácido carboxílico y en posición 4 un átomo de halógeno o un grupo acilamino alifático, se hacen reaccionar con agentes de ciclización, o

b) contienen en posición 2 un radical benzoxazol o benzotriazol y en posición 4 un grupo de amina primaria, se acilan con un compuesto que cede el radical de un áci-



285297

do carboxílico alifático o un alkiléster de ácido carbónico.

Así se llega por ejemplo a colorantes, de acuerdo con la invención, en los que se hace reaccionar en un disolvente inerte, de preferencia en caliente, una (N-orto-hidroxifenil)-amida de ácido 1-amino-4-halogenoantraquinon-2-carboxílico o una (N-orto-mercaptofenil)-amida del ácido 1-amino-4-halogenoantraquinon-2-carboxílico con un agente de ciclización, por ejemplo con ácido sulfúrico, ácido p-toluolsulfónico, cloruro de tionilo o cloruro de benzoilo, con lo cual se obtienen la 2-(benzoxazolil-2')-antraquinona o bien la 2-(benzotiazolil-2')-antraquinonas correspondientes.

Para la preparación de acuerdo con la invención de los nuevos colorantes, puede someterse análogamente una (N-orto-hidroxifenil)-amida o bien (N-orto-mercaptofenil)-amida del ácido 1-amino-4-acilamino-2-carboxílico a reacción de anillo cerrado para formar el derivado benzoxazol o bien benzotiazol.

Se llega asimismo a los nuevos colorantes, haciendo reaccionar, por ejemplo, una 1-amino-2-(benzoxazolil-2')-4-aminoantraquinona con un haluro carboxílico como agente de acilación por ejemplo con cloruro de propionilo, preferentemente en ausencia de un agente fijador de ácido, como carbonato sódico, o una base orgánica como piridina.

Como materiales de partida para la reacción, de acuerdo con el presente procedimiento, son de citar además de los indicados en los ejemplos siguientes, los indicados a continuación:

285297



- (N-orto-hidroxifenil)-amida del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-carboxílico,
- (N-orto-hidroxifenil)-amida del ácido 1-amino-4-cloroantraquinon-2-carboxílico,
5. (N-orto-mercaptofenil)-amida del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-carboxílico,
- (N-2-hidroxi-5-clorofenil)-amida del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-carboxílico,
- (N-2-hidroxi-5-metilfenil)-amida del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-carboxílico,
10. (N-2-hidroxi-5-fenil-sulfonil-fenil)-amida del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-carboxílico; además son de citar las (N-orto-hidroxifenil)-amidas y (N-orto-mercaptofenil)-amidas del ácido 1,4-diaminoantraquinon-2-carboxílico,
15. cuyo grupo aminomde constante 4 es acilado por un radical acetilo, propionilo, butirilo o  $-\text{COOCH}_3-$  o bien  $-\text{COOC}_2\text{H}_5-$ . Las amidas del ácido antraquinon-carboxílico citadas, pueden prepararse de forma conocida mediante condensación de los haluros de ácido antraquinon-carboxílico cofrespondientes con un orto-aminofenol o bien orto-aminotiofenol.
20. Se citan, asimismo, como otras materias de partida, las 1,4-diamino-2-(benzoxazolil-2')-antraquinonas, por ejemplo,
25. la 1,4-diamino-2-(benzoxazolil-2')-antraquinona o la 1,4-diamino-2-(5'-metil-benzoxazolil-2')-antraquinona, así como la 1,4-diamino-2-(benzotiazolil-2')-antraquinona. Bajo haluros de ácidos carboxílicos alifáticos a utilizar, como agente de acilación, son de citar, por ejemplo el cloruro acetílico,
- 30.



285297

cloruro propionílico, cloruro butirílico o metiléster o bien etiléster de ácido clorocarbónico.

5. Los nuevos colorantes obtenibles de acuerdo con la invención son adecuados, en especial tras transformación en una forma finamente dispersa, para teñir y estampar material fibroso sintético, particularmente poliésteres aromáticos.
10. Ello, se obtiene según los métodos de teñido usuales, por ejemplo en un baño de color, que contienen una dispersión del colorante y adecuadamente un dispersante, a temperaturas próximas a 100°C, eventualmente bajo adición de un espumante, o a temperaturas por encima de 100°C con empleo de tintaciones a sobrepresión, que se caracterizan por una solides especialmente buena a la luz y a la sublimación.
15. Los colorantes de acuerdo con la invención son adecuados en especial para teñir según el procedimiento llamado de termofijación, conforme al cual el tejido a teñir se impregna a temperaturas de preferencia de 60° a lo sumo, con una dispersión del colorante, que contiene convenientemente de 1 al 50% de urea y un agente de condensación, en especial alginato sódico, y se exprime en forma usual. Se exprime adecuadamente de forma que el género impregnado retenga en flúido de color del 50 al 100% de su peso inicial. Para la fijación del colorante se calienta a temperaturas superiores a 100°C, por ejemplo entre 180 y 220°C, el tejido así impregnado,
20. preferentemente tras secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente.
25. El procedimiento de termofijación arriba citado es de interés especial para el teñido de tejidos de mezcla de fibras de poliéster y fibras de celulosa, especialmente algodón.
30. En este caso, el flúido de impregnación contiene, junto al



285297

colorante de acuerdo con la invención, colorantes asimismo adecuados para el teñido de algodón, por ejemplo colorantes reactivos, es decir, colorantes que son fijables sobre la fibra de celulosa bajo formación de un enlace químico,

5. por ejemplo, colorantes, que contienen un radical de clorodiazina o clorotriazina, o bien colorantes de tina.

En la utilización de estos últimos es necesario un tratamiento del tejido fulardeado, según el termotratamiento con una solución acuoso-alcalina de un reductor usual en tintorería.

10. En la utilización conjunta de colorantes reactivos, es conveniente adicionar a la solución del fular, un fijador ácido, por ejemplo un carbonato alcalino, fosfato alcalino, borato o perborato alcalino o bien sus mezclas. Las tinturas preparadas con los colorantes obtenibles de acuerdo con la invención se someten preferentemente a un post-tratamiento, por ejemplo, mediante calentado con una solución acuosa de un detergente exento de iones.

15. En lugar de los colorantes unitarios se pueden utilizar ventajosamente mezclas de colorantes, por ejemplo mezclas de dos de los colorantes obtenibles de acuerdo con la invención.

20. En los que siguen de ejemplos, y mientras no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

- 25.



285297

EJEMPLO 1.

- Una mezcla de 36,4 partes de cloruro del ácido 1-amino-4-bromoantraquinona-2-carboxílico, 12,7 partes de o-aminofenol, 680 partes de o-diclorobenceno y 10 partes de piridina se deslíen a 60° durante 2 horas y a 90° durante dos horas. Tras el enfriamiento de la mezcla se filtra el producto de condensación, se lava con o-diclorobenceno y alcohol y luego se deslíe con ácido clorhídrico al 5% a temperatura ambiente durante 1 hora, se filtra y se lava neutro. El producto seco se calienta hasta ebullición en 660 partes de triclorobenceno bajo adición de 2,2 partes de ácido p-toluol-sulfónico cristalizado. El agua que sale libre se destila junto con una parte del disolvente. Tras una duración de ebullición de 20 minutos, se deja enfriar la solución y se agita luego durante una hora a temperatura ambiente. El (1'-amino-4'-bromoantraquinonil-2')-2-benzoxazol precipitado, se filtra, se lava con benceno y alcohol y se seca. Se obtiene un polvo rojo, que funde entre 290 y 291° (no corregido). En caso deseado se puede recristalizar el colorante en o-diclorobenceno. El colorante obtenido tñe fibras de poliéster en tonos rojo fuertes de inmejorable solidez a la luz y a la sublimación.

EJEMPLO 2.

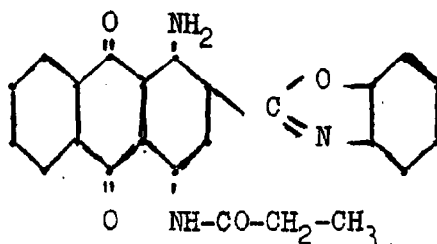
- 3,55 partes de (1',4'-diaminoantraquinonil-2')-2-benzoxazol se deslíen a 60° y durante 3 horas con 60 partes de nitrobenceno, una parte de piridina y 1,4 partes de



7297

cloruro de propionilo. El colorante precipitado en unos prismas finos azules de la fórmula

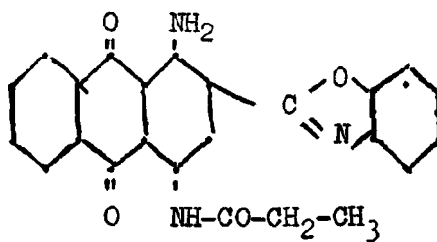
5.



10.

se filtra, se lava con algo de nitrobencono y seguidamente con alcohol y se seca. El colorante obtenido tiñe fibras de poliester en dispersión acuosa en tonos de color azul rojizo de solidez característica a la luz y a la sublimación. Si se sustituye el (1',4'-diaminoantraquinonil-2')-2-benzoxazol por una dosis equivalente de (1',4'-diamino-antraquinonil-2')-2-benzotiazol, se obtiene el colorante de la fórmula

15.



20.

25.

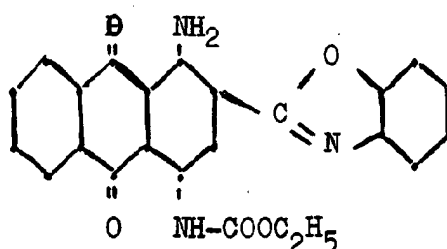
que tiñe fibras de poliester en tonos similares que el derivado de benzoxazol; la solidez a la luz y sublimación de estas coloraciones es en especial inmejorable.



235297

Si se sustituye el cloruro de propionilo por 1,7 partes de etiléster del ácido clorofórmico y se calienta la mezcla bajo agitación durante dos horas a 60°, durante dos horas a 90° y durante 12 horas a 140° se obtiene el colorante de la fórmula

5.



10.

15. que tiñe fibras de poliéster en dispersión acuosa en tonos de color azul de muy buena solidez a la luz y a la sublimación.

EJEMPLO 3.

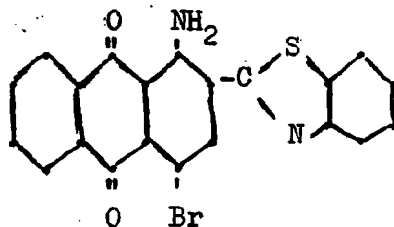
20. 18,2 partes de cloruro del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-carboxílico y 14 partes de o-aminotiofenol se deslíen durante 16 horas a 65° con 450 partes de o-diclorobenceno. El producto precipitado se filtra, se lava con o-diclorobenceno, alcohol, ácido clorhídrico diluído y

25. agua y se seca. 10 partes del producto así originado, se calientan hasta ebullición durante una hora bajo destilación del agua que se desprende libre con 180 partes de triclorobenceno y 0,5 partes de hidrato del ácido p-toluol-sulfónico. El colorante que recristaliza en frío de la

30. fórmula



285297



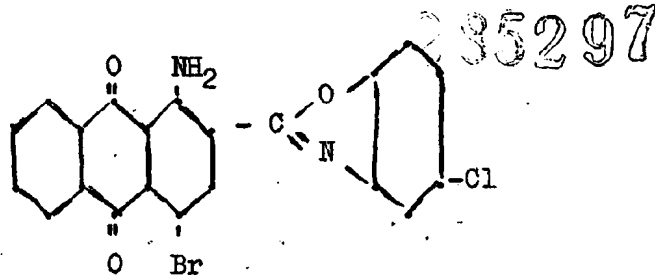
se filtra, se lava con triclorobenceno, benceno y alcohol y se seca. El colorante tiñe fibras de poliéster en tonos de color rojos azulados fuertes de inmejorable solidez a la luz y a la sublimación y tiene un punto de fusión de 258° (no corregido).

EJEMPLO 4.

9,1 parte de cloruro del ácido 1-amino-4-bromo-antraquinon-2-carboxílico y 5 partes de 4-cloro-2-aminofenol se suspenden en 200 partes de o-diclorobenceno. La mezcla se deslie durante 16 horas a 65° tras adición de 2 partes de piridina. El producto precipitado se filtra, se lava con o-diclorobenceno, alcohol, ácido clorhídrico diluido y agua y se seca.

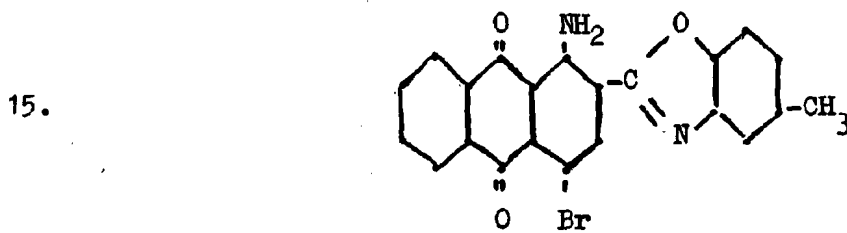
10 partes del producto obtenido se calienta hasta ebullición bajo agitación con 180 partes de triclorobenceno y 0,5 partes de hidrato del ácido p-toluol sulfónico. Se mantiene la mezcla durante una hora a temperatura de ebullición y se destila simultáneamente del agua que se desprende libre. El colorante precipitado en frío de la fórmula

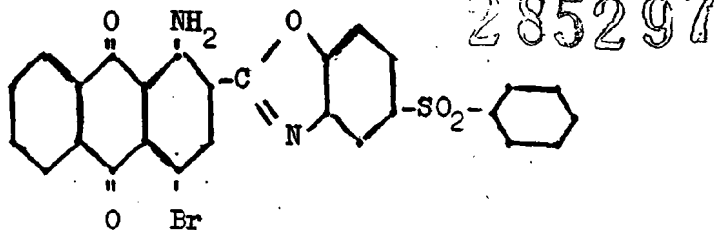
20.



5. se filtra, se lava con triclorobenceno, benceno y alcohol y se seca. El colorante tiñe fibras de poliéster en tonos similares al del colorante descrito en el ejemplo 1; las coloraciones se caracterizan por especial solidez a la luz y a la sublimación. Su punto de ebullición se halla entre 325 y 326° (no corregido).

10. Si se sustituye el 4-cloro-2-aminofenol por una dosis equivalente de 4-metil-2-aminofenol o bien de 4-fenil-sulfonil-2-aminofenol y se procede en forma usual como se ha indicado anteriormente, se obtienen los colorantes de las fórmulas





FP: 349-350<sup>o</sup>

que tiñen fibras de poliéster en especial en tonos rojos, de solidez característica a la luz y a la sublimación.

EJEMPLO 5.

5. 14 partes del colorante preparado según el ejemplo 1, se muelen finamente en un molino de bolas con 125 partes de una solución neutra de 126 partes de ácido dinaf-tilmetandisulfónico en 1000 partes de agua. Se prepara un baño de impregnación de la composición siguiente:
10. 200 partes de la pasta de colorante arriba descrita,  
300 partes de alginato sódico  
500 partes de agua  
1000 partes
15. Un tejido de poliéster se impregna (dos pasadas) en el fular con el baño de tratamiento descrito, de forma que su peso original aumenta entre un 50 y 60% y luego se seca a 60°. Luego el tejido se somete a un termotratamiento a una temperatura de 200 a 220° durante 15 a 120 segundos.
20. Seguidamente se enjabona hirviendo durante 30 minu-

= 13 =



285297

tos con una solución de 5 g de jabón en un litro de agua y se acaba en forma usual (enjuagado, secado). Se obtiene una coloración roja limpia de especial solidez a la luz y a la sublimación.

= . =



N O T A

285297

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms. 2091/62 del 21 de febrero de 1962 y del 6 de febrero de 1963, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona, que están exentos de grupos ácidos solubles en agua y que contienen en posición 1 un grupo amino, en posición 2, un radical benzoxazol o benzotiazol, y en posición 4 un átomo de halógeno o un grupo amino acilado con el radical de un ácido carboxílico alifático o de un alquiléster de ácido carbónico, caracterizado, porque 1-aminoantraquinonas, que

10.

a) contienen en posición 2 un grupo de (N-ortohidroxifenil)-amidas del ácido carboxílico, o un grupo de (N-orto-mercaptofenil)-amida del ácido carboxílico y en posición 4 un átomo de halógeno o un grupo acilamino alifático, se hacen reaccionar con agentes de ciclización, o

15.

b) contienen en posición 2 un radical de benzoxazol o benzotiazol y en posición 4 un grupo de amina primaria, se acila con un compuesto que cede el radical de un ácido carboxílico alifático o un alquiléster de ácido carbónico.

20.

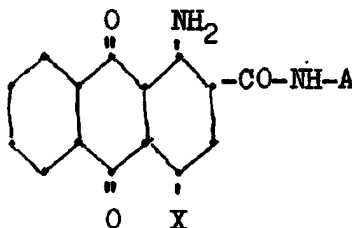
2. Procedimiento conforme a lo definido en la



285297

reivindicación 1, caracterizado porque se tratan con un agente de ciclización, antraquinonas de la fórmula

5.



10.

en la que

X significa un átomo de halógeno o un grupo acilamino alifático, que contiene 6 átomos de carbono a lo sumo, y

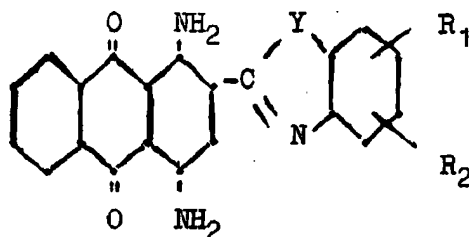
15.

A significa dos radicales a lo sumo de alkilo, alcoxi, amino, arilsulfonilo o amidosulfonilo o un radical orto-hidroxi o mercapto que contiene como substituyentes átomo de halógeno.

20.

3. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se acilan con haluros carboxílicos alifáticos, que contienen un máximo de 6 átomos de carbono, antraquinonas de la fórmula

25.



30.

en la que

285297



$R_1$  y  $R_2$  significan cada una un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, un grupo alkilo, alvoxi, amino, arilsulfonilo o amidosulfonilo, e

5. Y significa un átomo de oxígeno o de azufre.

4. Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 de febrero de 1963

GIBA SOCIETE ANONYME

15.

p.a.

JANIE ISERN MIRALLES  
P.P.