

CASE 5521/E

317 150



317 150

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

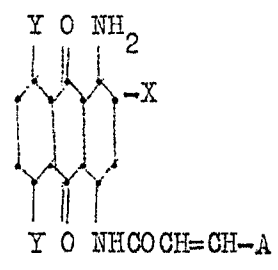
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CINAMOILAMINOAN-
TRAQUINONAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME,
domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a valiosos colo-
rantes de la fórmula

5.



317150



donde A significa un radical arílico, de preferencia un radical bencénico,

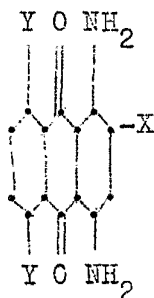
5. X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, oxialquílico, oxiarílico, acílico, nítrico, ciánico, alquilmercáptico o fenilmercáptico,

una Y significa un átomo de hidrógeno y la otra

Y significa un átomo de hidrógeno o un grupo nítrico,

10. si se acila una 1,4-diaminoantraquinona de la fórmula

15.



20.

donde X e Y tienen el significado ya expuesto, con un agente que ceda el radical de un ácido carboxílico de la fórmula

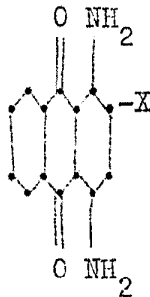


317150



En concepto de materiales de partida se emplean preferentemente 1,4-diaminoantraquinonas de la fórmula

5.



10.

donde X tiene el significado ya expuesto.

15. Como ejemplos cabe citar las 1,4-diaminoantraquinonas siguientes:

- 1,4-diaminoantraquinona
- 1,4-diamino-2-cloro-antraquinona
- 20. 1,4-diamino-2-bromoantraquinona
- 1,4-diamino-2-metoxiantraquinona
- 1,4-diamino-2-fenoxiantraquinona
- 1,4-diamino-2-nitroantraquinona
- 1,4-diamino-2-metil-antraquinona
- 1,4-diamino-2-acetil-antraquinona
- 1,4-diamino-2-benzoil-antraquinona

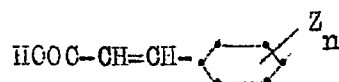


317150

- 1,4-diamino-2-cianoantraquinona
- 1,4-diamino-2-metilmercaptoantraquinona
- 1,4-diamino-2-fenilmercaptoantraquinona
- 1,4-diamino-5-nitroantraquinona y
- 5. 1,4-diamino-2-bromo-5- o -8-nitroantraquinona.

En concepto de agentes de acilación se emplean preferentemente los haluros (y en particular los cloruros) de ácidos carboxílicos de la fórmula

10.



15.

donde

Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, oxialquílico o nítrico y n significa un número entero por valor de 1 a 3.

20.

Como ejemplos cabe citar los ácidos carboxílicos siguientes:

ácido cinámico

ácido 2-clorocinámico

ácido 4-clorocinámico



317150

- ácido 2-bromocinámico
- ácido 4-bromocinámico
- ácido 2,4-diclorocinámico
- ácido 3,4-diclorocinámico
- 5. ácido 4-metilcinámico
- ácido 3,4-dimetilcinámico
- ácido 4-isopropilcinámico
- ácido 2-trifluorometilcinámico
- ácido 2-metoxicinámico
- 10. ácido 4-metoxicinámico
- ácido 3,4-dimetoxicinámico y
- ácido 3-nitrocinámico,

15. Por 1 mol de 1,4-diaminoantraquinona se emplea convenientemente alrededor de 1 mol del agente de acilación. La acilación puede efectuarse por métodos ya conocidos, por ejemplo en un disolvente orgánico indiferente, como nitrobenzeno o clorobenceno, dimetilformamida o N-metilpirrolidona, eventualmente con adición de un agente
20. aceptor de ácido, como por ejemplo la piridina.

25. El acabado de las acilaminoantraquinonas obtenidas se efectúa convenientemente por dilución de la solución reaccional con un alcohol de peso molecular bajo, lo que hace que el colorante se precipite y pueda ser separado por filtración; o bien por expulsión del disolvente, por ejemplo mediante destilación directa o mediante destilación

317150

6



con vapor de agua.

Las nuevas cinamoilaminoantraquinonas constituyen valiosos colorantes, que presentan excelente poder de fijación a las fibras de poliéster, en particular las de

5. tereftalato de polietileno, y tiñen éstas con tonos rojizos hasta azules, de excelente solidez a la luz y a la sublimación. Sumamente interesantes resultan las cinamoilaminoantraquinonas de este invento cuando se tiñe con ellas en mezcla con las correspondientes benzoilaminoantraquinonas;
10. se obtienen tinturas notablemente más intensas que con las benzoilaminoantraquinonas solas. Por 1 mol de cinamoilaminoantraquinona se emplean convenientemente de $1/3$ de mol hasta 3 moles, y de preferencia alrededor de 1 mol, de la correspondiente benzoilaminoantraquinona. En comparación
15. con la 1-hidroxi-4-cinamoilaminoantraquinona descrita en el ejemplo 1 de la patente británica 765.923, que da sobre las fibras de poliéster tinturas moteadas, los colorantes obtenibles según este invento se distinguen por el hecho de que tiñen las fibras de poliéster con igualdad.
20. Para teñir, los nuevos colorantes se emplean convenientemente en forma finamente dividida y se tiñe con adición de dispersantes, como jabones, lejía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos, o de una combinación de diversos humectantes y dispersantes. Por
25. lo general es conveniente convertir los colorantes, antes de la tinción, en un preparado tintóreo que contenga un



dispersante y un colorante finamente dividido, en tal forma que al diluir con agua el preparado colorante se origine una dispersión fina. Tales preparados colorantes pueden obtenerse de manera conocida, por ejemplo mediante

5. reprecipitación del colorante en ácido sulfúrico y molturación con lejía sulfítica residual de la suspensión así obtenida, y eventualmente también por molturación, en dispositivos molturadores de gran eficacia, del colorante en estado seco o húmedo, con o sin adición de dispersantes durante la molienda. Los nuevos colorantes, gracias a su solidez a los álcalis, se prestan particularmente para teñir por el procedimiento llamado "de termofijación", en el cual el género que se ha de teñir se impregna, de preferencia a temperaturas de 60° a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante que contiene de conveniencia 1 a 50% de urea y un espesante, en particular alginato sódico, y se exprime como de ordinario. De preferencia se exprime de modo que el género impregnado retenga del 50 al 100% de su peso inicial en líquido tintóreo.
- 10.
- 15.
20. Para la fijación del colorante, el género impregnado, de conveniencia después de secado previo, por ejemplo con una corriente de aire caliente, se calienta a temperaturas superiores a 100°, por ejemplo entre 180 y 220°.

El procedimiento de termofijación que acaba de exponerse tiene particular interés para teñir tejidos mix-

- tos de fibra de poliéster y fibras de celulosa, sobre todo algodón. En este caso, el líquido de impregnación, además de los colorantes de este invento, contiene colorantes aptos para teñir el algodón, en especial colorantes de tina o colorantes reactivos, es decir, colorantes fijables a las fibras de celulosa con formación de un enlace químico, o sea, por ejemplo, colorantes que contienen un radical clorotriacínico o clorodiacínico. En este último caso resulta conveniente añadir a la solución de fulardeo un agente aceptor de ácido, por ejemplo un carbonato o fosfato alcalinos, borato o perborato alcalinos o sus mezclas. Cuando se emplean colorantes de tina, es necesario, después del tratamiento térmico, tratar con una solución alcalino-acuosa de un agente reductor de los usuales en la tintorería de tina el tejido fulardeado.
- 5.
 - 10.
 - 15.

Las tinturas obtenidas se someten de conveniencia a un tratamiento ulterior, por ejemplo mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

- En lugar de la impregnación, los colorantes pueden aplicarse también por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una pasta de estampar que, además de los coadyuvantes usuales en la estampación, como agentes humectantes y espesantes, contiene el colorante finamente disperso, si es preciso en mezcla con uno de los colorantes para algodón que se han citado antes y, eventualmente,
- 20.



1935

- 9 -

317150

en presencia de urea y/o de un agente aceptor de ácido.

En el ejemplo que sigue, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están

5. expresadas en grados centígrados.

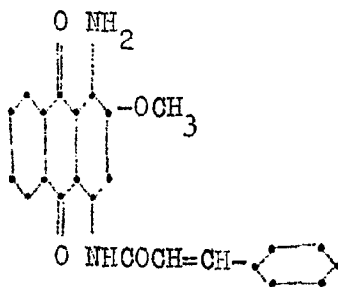
EJEMPLO

A una mezcla de 5,36 partes de 1,4-diamino-2-metoxiantraquinona en 35 partes de N-metilpirrolidona se añaden despacio, en porciones, a unos 20° y agitando, 3,5 partes de cloruro de ácido cinámico. Se prosigue la agitación de la mezcla reaccional por 6 horas más. Luego se añaden 25 partes de metanol, se separa por filtración el colorante precipitado y se lava con metanol la torta del

10. filtro. El colorante obtenido, de la fórmula

15.

20.



tiñe en dispersión acuosa las fibras de poliéster con tonos rojos, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.



Si se emplea una mezcla constituida por partes iguales de 1-amino-2-metoxi-4-cinamoilaminoantraquinona y 1-amino-2-metoxi-4-benzoilaminoantraquinona, se obtienen sobre las fibras de poliéster tinturas rojas intensas e iguales, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

Si se emplean las diaminoantraquinonas reseñadas en la columna I de la tabla que sigue y se las monoacila con el cloruro del ácido cinámico citado en la columna II, procediendo tal como se indica en el párrafo primero, se obtiene la correspondiente 1-amino-4-cinamoilaminoantraquinona, la cual tiñe las fibras de tereftalato de polietileno con los tonos que se indican en la columna III.

15.

	I	II	III
	Diaminoantraquinona	Acido carboxílico	Matiz
20.	1 1,4-diaminoantraquinona	ácido cinámico	violato rojizo
	2 1,4-diamino-2-bromoantraquinona	"	"
	3 1,4-diamino-2-metil-antraquinona	"	"
25.	4 1,4-diamino-2-nitroantraquinona	"	azul

317150



	I	II	III
	Diaminoantraquinona	Acido carboxílico	Matiz
5.	5	1,4-diamino-2-acetil-antraquinona	ácido cinámico azul
	6	1,4-diamino-2-fenoxiantraquinona	" rojo
	7	1,4-diamino-2-metilmercaptoantraquinona	" rojo azulado
10.	8	1,4-diamino-2-cianoantraquinona	" azul rojizo
	9	1,4-diamino-5-nitroantraquinona	" violeta
15.	10	1,4-diamino-2-bromo-5-nitroantraquinona	" "
	11	1,4-diaminoantraquinona	ácido m-nitrocinámico violado rojizo
	12	1,4-diaminoantraquinona	ácido p-metilcinámico "
20.	13	1,4-diamino-2-bromoantraquinona	" "
	14	1,4-diaminoantraquinona	ácido p-metoxicinámico "
	15	1,4-diamino-2-bromoantraquinona	" "
25.	16	1,4-diaminoantraquinona	ácido o-clorocinámico "
	17	1,4-diamino-2-bromoantraquinona	" "

317150



Prescripción tintórea I:

5. Se muele en húmedo 1 parte de l-amino-metoxi-4-cinamoilaminoantraquinona con 2 partes de una solución acuosa al 50% de lejía residual de celulosa sulfítica y se seca.

10. Se deslie este preparado colorante con 40 partes de una solución acuosa al 10% de un producto de condensación de alcohol octadecílico con 20 moles de óxido de titanio y se añaden 4 partes de una solución de ácido acético al 40%. Diluyendo con agua, se prepara con esto un baño tintóreo de 4000 partes.

15. En este baño se introducen a 50°, 100 partes de un tejido de poliéster purificado, se aumenta la temperatura en media hora hasta 120-130° y se tiñe una hora a esta temperatura en recipiente cerrado. A continuación se enjuaga bine. Se obtiene una tintura roja de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

Prescripción tintórea II:

20. En una solución de 50 partes de urea en 100 partes de agua, se vierten 200 partes de una dispersión acuosa que contiene 20 partes de l-amino-2-nitro-4-cinamoilaminoantraquinona y 2 partes de la sal sódica del ácido diisonaftalinsulfónico. Se mezcla bien en el agitador rápido durante algunos minutos y al mismo tiempo se agregan 25. 100 partes de una solución de carbonato sódico al 20%,

317150



100 partes de una solución de alginato sódico al 5% y 450 partes de agua.

- Con la solución de impregnación así obtenida se fulcrea a temperaturas de 50 a 60° un tejido de tereftalato de polietileno, de modo que el género impregnado retenga del 65 al 70% de su peso inicial en solución colorante, se seca y a continuación se somete el género durante un minuto a un tratamiento térmico a temperatura de 200 a 220°.
10. Seguidamente se lava a temperatura de ebullición, durante 20 minutos, en una solución que contiene 2 g/litro de un detergente desionizado y 2 g/litro de carbonato sódico calcinado, se enjuaga y se seca. Se obtiene una tinctura azul, de muy buenas propiedades de solidez.



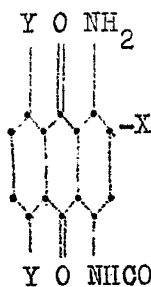
317150

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas N° 11668/64 del 7 de septiembre de 1964 y N° 10859/65 del 2 de agosto de 1965, existiendo 5. en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de cinamoilaminocintraquinonas, de la fórmula

10.



15.

donde

20.

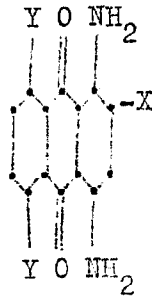
- A significa un radical arílico, de preferencia un radical bencénico,
- X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo, alcoxi, fenoxi, acilo, nitro, alquilmercapto, fenilmercapto o ciano,



317150

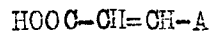
una Y significa un átomo de hidrógeno y la otra
Y significa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro,
caracterizado por acilarse una 1,4-diaminoantraquinona de
la fórmula

5.



10.

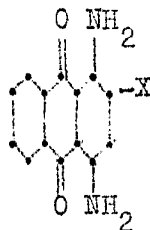
15. donde X e Y tienen el significado ya expuesto,
con un agente que ceda el radical de la fórmula



20.

2. Procedimiento como se define en la reivindicación
1, caracterizado por partirse de 1,4-diaminoantraquinona
de la fórmula

25.

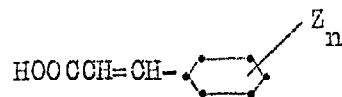




317150

donde X tiene el significado ya expuesto.

5. 3. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse como agente de acilación un haluro de un ácido carboxílico de la fórmula



10.

donde

15. Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo, alcoxi o nitro y
n significa un número por valor de 1 a 3.

4. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse como agente de acilación los cloruros de ácido.

20.

5. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse, por 1 mol de la diaminoantraquinona, alrededor de 1 mol del agente de acilación.

317150

6 SEP



6. Procedimiento para la preparación de cinamoilaminoantraquinonas.

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

Madrid, a 6 de septiembre de 1.965.

p. a. **JAIMÉ ISERN**

D. P.