



320349

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 DISPERSION DE LA SERIE DE LA ANTRAQUINONA", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se ha hallado que se obtienen colorantes de dispersión de la serie de la antraquinona valiosos, que contienen en una posición alfa un grupo alquílico, cicloalquílico, aralquílico o ariureido, al hacer reaccionar una alfa-aminoantraquinona con un isocianato alquílico, cicloalquílico, aralquílico o arílico.

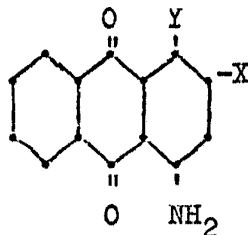
Se utiliza como colorantes de partida, de preferencia aminoantraquinonas de la fórmula



-3

- 2 -

320349



5. en la que

X significa un átomo de halógeno, un grupo alquív-
lico, alcoxi, ariloxi, alquílmercapto, aril-
mercapto, fenívlico, acívlico, nitro o ciano y

10. Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno,
un grupo hidroxí, alcoxi, amino o nitro.

Se citan como ejemplos:

- la 1-aminoantraquinona,
la 1-amino-4-cloroantraquinona,
la 1-amino-5-cloroantraquinona,
15. la 1-amino-6-cloroantraquinona,
la 1-amino-7-cloroantraquinona,
la 1-amino-2,4-dicloroantraquinona,
la 1-amino-6,7-dicloroantraquinona,
la 1,4-diaminoantraquinona,
20. la 1,4-diamino-2-cloroantraquinona,
la 1,4-diamino-2-bromoantraquinona,
la 1,4-diamino-2-metoxiantraquinona,
la 1,4-diamino-2-metilntraquinona,



320349

- 1a 1,4-diamino-2-etoxiantraquinona,
- 1a 1,4-diamino-2,beta-hidroxi etoxiantraquinona,
- 1a 1,4-diamino-2-fenoxiantraquinona,
- 1a 1,4-diamino-2-metilmercaptoantraquinona,
- 5. 1a 1,4-diamino-2-fenilmercaptoantraquinona,
- 1a 1,4-diamino-2-fenilantraquinona,
- 1a 1,4-diamino-2-acetilantraquinona,
- 1a 1,4-diamino-2-benzoilantraquinona,
- 1a 1,4-diamino-2-nitroantraquinona,
- 10. 1a 1,4-diamino-2-cianoantraquinona,
- 1a 1-amino-4-hidroxi antraquinona,
- 1a 1-amino-5,8-dihidroxi antraquinona,
- 1a 1,5-diamino-4,8-dihidroxi antraquinona,
- 1a 1,8-diamino-4,5-dihidroxi antraquinona,
- 15. 1a 1,5-diamino-2-bromo-4,8-dihidroxi antraquinona,
- 1a 1,5-diamino-2-(p-hidroxifenil)-4,8-dihidroxi antraquinona,
- 1a 1,4-diamino-5-nitroantraquinona,
- 1a 1,4-diamino-2-bromo-5-nitroantraquinona,
- 1a 1,4-diamino-2-bromo-8-nitroantraquinona,
- 20. 1a 4-aminoantraquinona 2,1(N)-benzacridona,
- 1a 1,5-dihidroxi-4-amino-8-nitro-antraquinona.

- Como isocianatos alquílicos se utilizan por ejemplo el isocianato etílico, propílico, isopropílico, butílico, isobutílico, amílico, hexílico u octílico, como isocianatos cicloalquílicos, el isocianato ciclohexílico y como isocia-
- 25.



- nato aralquílico, el isocianato bencílico. En la serie de los isocianatos arílicos, son de citar los isocianatos naftílicos, pero en especial los isocianatos fenílicos, Estos se pueden todavía sustituir en el radical fenílico, por ejemplo mediante átomos de halógeno, grupos alquílicos, alcoxi o nitro. Como ejemplos se citan los isocianatos arílicos siguientes:
5. el isocianato fenílico,
 - el isocianato 4-nitro-fenílico,
 10. el isocianato 2-metilfenílico,
 - el isocianato 3-metilfenílico,
 - el isocianato 4-metilfenílico,
 - el isocianato 2-clorofenílico,
 - el isocianato 3-clorofenílico,
 15. el isocianato 4-clorofenílico,
 - el isocianato 2-metoxifenílico,
 - el isocianato 3-metoxifenílico,
 - el isocianato 4-metoxifenílico,
 - el isocianato 2,4-dimetilfenílico,
 20. el isocianato 2,5-dimetilfenílico,
 - el isocianato 2,4-dimetoxifenílico,
 - el isocianato 2,5-dimetoxifenílico,
 - el isocianato 2,3-diclorofenílico,
 - el isocianato 3,4-diclorofenílico,
 25. el isocianato 1-naftílico,



320310

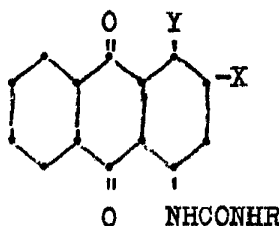
el isocianato 2-naftílico.

La reacción se efectúa de preferencia en un disolvente orgánico inerte, como clorobenceno o-diclorobenceno, nitrobenzeno o piridina, de preferencia a temperatura elevada,

5. Teniendo en cuenta la gran facilidad de reacción de los isocianatos es muy recomendable la ausencia de agua durante la reacción.

Las nuevas ureidoantraquinonas, en especial las de la fórmula

10.



15.

en la que

R significa un radical alquílico, cicloalquílico, bencílico o fenílico, y

20. X e y tienen la significación indicada,

representan colorantes valiosos, que muestran un poder de extracción característico para las fibras hidrófugas, por ejemplo las de 2¹/₂-acetato de celulosa, triacetato de celulosa, poliamidas y en especial de poliésteres aromáticos.

25. Las tinciones obtenidas se caracterizan por una solidez característica a la luz y a la sublimación.



320349

Frente a los 1-amino-2-alcoxi-4-antraquinonil-ureta-
nos descritos en la patente norteamericana 2.967.871, los
colorantes obtenibles, según la invención, se caracterizan
por una mejor sólidez a la sublimación así como por una
afinidad para el nylon y frente a los compuestos de ben-
zolo análogos descritos en la patente francesa 1.335.829
muestran la ventaja de teñir bien fibras de poliéster asi-
mismo según el procedimiento Carrier.

Para teñir, los nuevos colorantes se utilizan conve-
nientemente en forma finamente dividida y tiñem bajo adición
de dispersantes, como jabón, lejía de celulosa sulfítica o
detergentes sintéticos o en combinación de humectantes o
de dispersantes diferentes. En general es conveniente transe
formar los colorantes antes del teñido en un preparado de
teñido que contiene un dispersante y un colorante fina-
mente dividido en forma tal que se forme, al diluir el pre-
parado de color con agua, una dispersión fina. Tales prepa-
rados de color pueden obtenerse en forma conocida, por ejem-
plo mediante disolución del colorante en ácido sulfúrico y
molido de la suspensión así obtenida con lejía sulfítica,
eventualmente asimismo mediante molido del colorante en dis-
positivos de molido de elevado rendimiento, en forma seca o
húmeda, con o sin adición de dispersantes en el proceso de
molido.

Para alcanzar tinciones fuertes sobre fibras de teref-



320329

- talato de polietileno, es conveniente adicionar al baño de color un agente de impregnación o realizar en especial el proceso de teñido bajo estampado a temperaturas por encima de 100° C., por ejemplo a 120° C, como agentes de impregnación son adecuados ácidos carboxílicos aromáticos, por ejemplo ácido benzoico o ácido salicílico, fenoles, como por ejemplo o-oxifenilo o p-oxidifenilo, compuestos aromáticos halógenados, como por ejemplo clorobenceno, o-diclorobenceno o triclorobenceno, fenilmetilcarbinol o difenilo. En las tinciones por estampado es ventajoso situar el baño de teñido débilmente ácido por ejemplo mediante tinción de un ácido débil, por ejemplo ácido acético.
5. 10.

- Aquellos de los nuevos colorantes, que no muestran grupos hidroxifenólicos, son adecuados, gracias a su solidez a los álcalis, asimismo para teñir según el procedimiento llamado de termofijación, por el que el tejido a teñir se impregna de preferencia a temperaturas de 60° a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante, que contiene de preferencia de 1 al 50% de urea y un espesante, en especial alginato sódico, y se exprime en forma usual. Se exprime convenientemente, de forma que el género impregnado retenga en líquido de teñido del 50 al 100% de su peso de partida.
15. 20.

- Para la fijación del colorante se calienta el tejido así impregnado convenientemente tras secado previo, por
- 25.



320349

ejemplo en una corriente de aire caliente a temperaturas por encima de 100° C, por ejemplo entre 180 y 220°C.

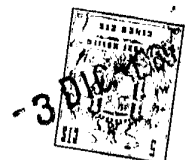
- De especial interés es el procedimiento de termofijación citado, para teñir tejidos mixtos de fibras de poliéster y fibras de celulosa, en especial algodón. En este caso el líquido de impregnado contiene aparte de los colorantes según la invención, todavía colorantes adecuados para teñir algodón, en especial colorantes de tina o colorantes reactivos, es decir colorantes, que son fijables sobre la fibra de celulosa bajo formación de un enlace químico, asimismo por ejemplo colorantes que contienen un radical clorotriacínico o clorodiacínico. En el último caso se muestra conveniente adicionar, a la solución del fular, un agente aceptor de ácido, por ejemplo un carbonato alcalino o fosfato alcalino, borato alcalino o perborato alcalino o bien sus mezclas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Al utilizar colorantes de tina es necesario un tratamiento del tejido fulardeado según el tratamiento en caliente con una solución alcalina acuosa de un agente de reducción usual en la tintorería a la tina.
- 20.

Gracias a su buena reserva a la lana, los colorantes según la invención, son apropiados asimismo en forma característica, para el teñido de tejidos mixtos de fibras de poliéster y lana.

25. Las tinciones obtenidas se someten convenientemente

320349



a un pos-tratamiento, por ejemplo mediante calentado con una solución acuosa de un detergente exento de iones.

5. En lugar de por impregnación, los colorantes también pueden introducirse mediante estampado. Para este objeto se utiliza por ejemplo un color estampado que contiene a parte de los agentes auxiliares usuales en el estampado, como humectantes y espesantes, el colorante finamente disperso, eventualmente en mezcla con una de los colorantes para algodón, citados arriba, eventualmente en presencia de urea y/o un agente aceptor de ácido.
- 10.

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 centígrados.

15.

EJEMPLO 1.

20. En un aparato de vidrio con agitador, termómetro, embudo cuenta gotas con llave y refrigerador descendente se calienta la mezcla de 360 partes de piridina, 50 partes de benceno y 23,9 partes de 1-amino-4-hidroxi-antraquinona. Para eliminación azeotrópica del agua todavía existente en la mezcla, se destila de 95 a 110° unas 60 partes de la mezcla disolvente. Se sustituye luego el refrigerador descendente por un refrigerador por reflujo y se adiciona a go-
- 25.



320349

- tas en la mezcla agitada a 80-85°, en el curso de 30 minutos, 12,1 partes de isocianato fenílico. Se mantiene todavía la temperatura durante 1 hora de 80 a 85°, se deja enfriar y se succiona sobre el mucho. La torta prensada se lava con 60 partes de piridina y luego con 100 partes de piridina-agua (1:1) y se seca. Se mantiene el colorante como un polvo de color rojo brillante en un rendimiento de 24,5 partes. El contenido de nitrógeno asciende a 8,07%, mientras que el contenido de nitrógeno calculado para la 1-hidroxi-4-fenilureido-antraquinona asciende a 7,82%. El colorante tiñe en dispersión acuosa, fibras de tereftalato de polietileno en tonos rojos de buena solidez a la luz y a la sublimación.
- 5.
- 10.
15. E J E M P L O 2.
- Una mezcla de 360 partes de piridina, 50 partes de benceno y 26,8 partes de 1,4-diamino-2-metoxiantraquinona se deshidratan azeotrópicamente, como se describe en el ejemplo 1. Tras adición de 12,1 partes de isocianato fenílico se agita todavía durante 1 hora de 80 a 85°. El colorante es precipitado en caliente de la solución mediante adición de 1000 partes de agua y se filtra a temperatura ambiente. Se obtienen 35 partes de un polvo de color rojo azulado, cuyo contenido en nitrógeno as-
- 20.
- 25.



320349-3 DIC. 1958

- ciende al 10,48%. El contenido en nitrógeno calculado para 1-amino-2-metoxi-4-fenilureido-antraquinona asciende a 10,84%. El colorante se fija en dispersión acuosa tanto sobre fibras de tereftalato de polietileno como también sobre fibras de nylon o de seda al acetato, que se tiñe en tonos rojo rubí fuertes. Las tinciones son de muy buena sólidez a la luz y a la sublimación y además se reservan muy bien, en los tejidos mixtos, de la parte de lana. También es adecuado para la tinción de tejidos mixtos de tereftalato de polietileno y algodón según el procedimiento llamado de termofijación en combinación con colorantes reactivos.
- 5.
- 10.

Si se utiliza en lugar de la 1,4-diamino-2-metoxiantraquinona, dosis equimoleculares de la 1,4-diamino-2-bromoantraquinona o de la 1,4-diamino-2-metilntraquinona, se obtiene en buen rendimiento las 1-amino-4-fenilureidoantraquinonas correspondientes 2-bromo- o bien metilsustituídas. Estas tiñen fibras de poliéster en dispersión acuosa en tonos de color violeta de muy buena sólidez a la luz.

20.

E J E M P L O 3.

Una mezcla de 360 partes de piridina, 50 partes de benceno y 22,4 partes de 1-aminoantraquinona se deshidratan azeotrópicamente como se describe en el ejemplo 1.

25.



320349

Se adiciona a gotas a la mezcla, de 80 a 85º, 18,6 partes de isocianato 1-naftílico. Después de una hora se deja enfriar y se succiona el colorante. Se obtiene 32,2 partes de colorante en forma de un polvo de color amarillo puro.

5. Tiñe, en dispersión acuosa, fibras de poliéster, según el procedimiento de termofijación, en tonos de color amarillo de buena solidez.

Receta de teñido:

10. 1 parte de 1-amino-2-metoxi-4-fenilureidoantraquina se muele en húmedo con 2 partes de una solución acuosa al 50% de lejía de celulosa sulfítica y se seca.

15. Este preparado del colorante se deslíe con 40 partes de una solución acuosa al 10% de un producto de condensación de alcohol octadecílico con 20 moles de óxido de etileno y se adicionan 4 partes de una solución de ácido acético al 40%. Mediante dilución con agua se elabora de ello un baño de teñido de 4000 partes.

20. En este baño se introducen a 50º 100 partes de fibras de poliéster purificadas, se eleva la temperatura en media hora de 120 a 130º y se tiñe durante una hora a esta temperatura. A continuación se enjuaga a fondo, se obtiene una tinción de color rojo rubí fuerte de solidez relevante a la luz y a la sublimación.

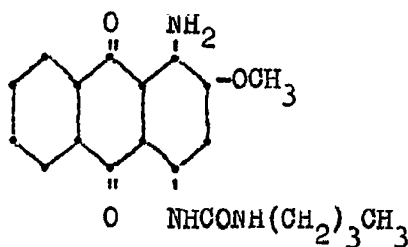


320349

E J E M P L O 4.

5. En un aparato de vidrio, se calienta como se describe en el ejemplo 1, a 130-135°, la mezcla de 400 partes de clorobenceno y 26,8 partes de 1,4-diamino-2-metoxi-antraquinona. Para la eliminación azeotrópica del agua todavía existente en la mezcla se destilan unas 40 partes de clorobenceno. Luego se adiciona a gotas a 80-85° en el embudo cuenta gotas con llave, en aproximadamente 10 minutos, 13,5 partes de isocianato butílico. A continuación se calienta a 105-110° y se agita durante 6 horas a esta temperatura. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se succiona sobre el nuche. El colorante obtenido de la fórmula

15.



20.

25. tiñe en dispersión acuosa tanto según el procedimiento de alta temperatura como también a 100°, en presencia de un dispersante, fibras de polietileno en tonos de color rojo rubí fuertes de buena sólidez a la luz y a la sublimación. El colorante muestra asimismo para el nylon y la seda



320349

al acetato un buen poder de extracción.

Si se utiliza en lugar de la 1,4-diamino-2-metoxiantraquinona, la 1,4-diamino-2-fenoxiantraquinona, se obtiene un colorante que tiñe las fibras de poliéster en especial en tonos rojo rubí de solidez característica a la luz y a la sublimación.

Si se utiliza en lugar de la 1,4-diamino-2-metoxiantraquinona, la 1,4-diamino-2-metil- o -2-cloroantraquinona, se obtienen colorantes que tiñen fibras de poliéster en tonos de color violeta de solidez característica a la luz y a la sublimación.

E J E M P L O 5.

Una mezcla de 340 partes de xilol (mezcla de isómero) y 26,8 partes de 1,4-diamino-2-metoxi-antraquinona se secan azeotrópicamente mediante destilación de 34 partes de xilol. A una temperatura de 110-120° se adicionan a gotas en el curso de 10 minutos, 19,2 partes de isocianato n-hexílico y la mezcla se agita todavía durante 6 horas a 120-125°.

Se enfría a 20° y se filtra del colorante. La torta prensada se lava con 40 partes de xilol y luego se destila con vapor de agua para eliminar el disolvente todavía presente. El producto puro se obtiene tras filtración y



320340

secado en un rendimiento de 26 partes.

El colorante muestra en dispersión acuosa, sobre fibras de poliéster, tonos rosa puros de buena solidez a la luz y a la sublimación.

5. Si se utiliza en lugar del isocianato hexílico, isocianato n-octílico y se procede usualmente según las indicaciones del párrafo 1, se obtiene un colorante que tiñe fibras de poliéster en tonos similares.

10. EJEMPLO 6.

15. Una mezcla de 340 partes de xilol (mezcla de isómeros) y 26,8 partes de 1,4-diamino-2-metoxi-antraquinona se secan azeotrópicamente mediante destilación de 34 partes de xilol. A una temperatura de 110-1120° se adiciona a gotas en el curso de 10 minutos, 18,8 partes de isocianato ciclohexílico y se agita todavía durante 6 horas a 130-135°.

20. Se filtra a temperatura ambiente, se lava con 40 partes de xilol y se somete a continuación la torta prensada a la destilación de vapor de agua. Se succiona, se seca a 120° y se obtiene el colorante en un rendimiento de 29,9 partes.

25. Este producto bruto se obtiene como impuro todavía, en aproximadamente el 20% de material de partida. Mediante recristalización en clorobenceno se obtiene el coloran-



320349

te puro.

Se tñe en dispersión acuosa, fñbras de poliéster en tonos de color rosa puros de buena solidez a la luz y a la sublimación.

5. E J E M P L O 7.

Según las indicaciones del ejemplo 5, se hacen reaccionar 26,8 partes de 1,4-diamino-2-metoxi-antraquinona con 20 partes de isocianato bencílico para llegar a la 1-amino-2-metoxi-4-bencilureido-antraquinona. El producto bruto se obtiene en un rendimiento de 34,5 partes. Mediante recristación en nitrobenceno se obtiene el colorante puro.

10. Se tiñen fibras de poliéster, en dispersión acuosa, en tonos de color rosa puros de buena solidez a la luz y a la sublimación.

15.

= . =



320349

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas núm. 15745/64, depositada el 4 de Diciembre de 1.964,

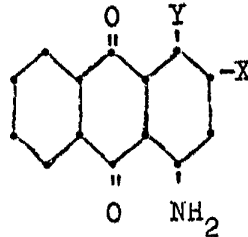
5. núm. 5304/65, depositada el 15 de Abril de 1.965, y núm. , depositada el 4 de Noviembre de 1.965, existiendo en todas ellas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes de dispersión de la serie de la antraquinona, que en una posición alfa contienen un grupo alquílico, cicloalquílico, aralquílico o arilureidínico, caracterizado por que se hace reaccionar una alfa-aminoantraquinona con un isocianato alquílico, cicloalquílico, aralquílico o arílico,

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de aminoantraquinonas de la fórmula



320349



5.

en la que

10. X significa un átomo de halógeno, un grupo alquí-
lico, alcoxi, ariloxi, alquilomercapto, arilmer-
capto, fenílico, acílico, nitro o ciano, e
Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno,
un grupo hidroxilo, alcoxi, amino o nitro.

15. 3. Procedimiento, según la reivindicación 2, carac-
terizado porque se utiliza como material de partida 1,4-dia-
mino-2-alcoxiantraquinonas.

20. 4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a
3, caracterizado porque se utiliza un isocianato alquí-
lico, que contiene de 3 a 8 átomos de carbono.

5. Procedimiento para la preparación de coloran-
tes de dispersión de la serie de la antraquinona.

320349
-3 DIC 1955

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

Madrid, a 3 DIC 1955

5.

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a. JAMIE ISERIN

J. Iserin