

328777



Case 5729 E

328777

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

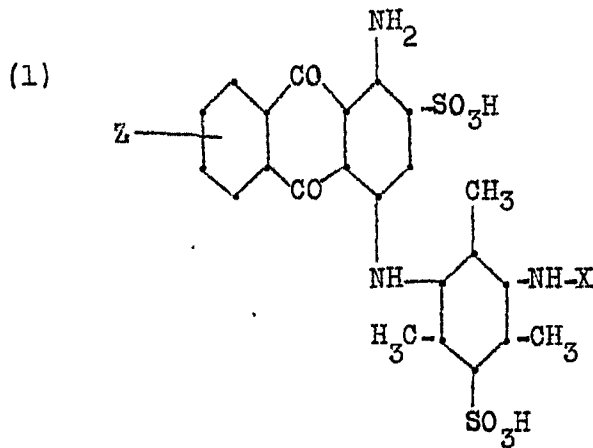
por "PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE NUEVOS COLORANTES ANTRAQUINONICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes de la serie antraquinónica que contienen por lo menos dos grupos acuosolubilizantes y que corresponden a la fórmula general

328777



5.

en la que

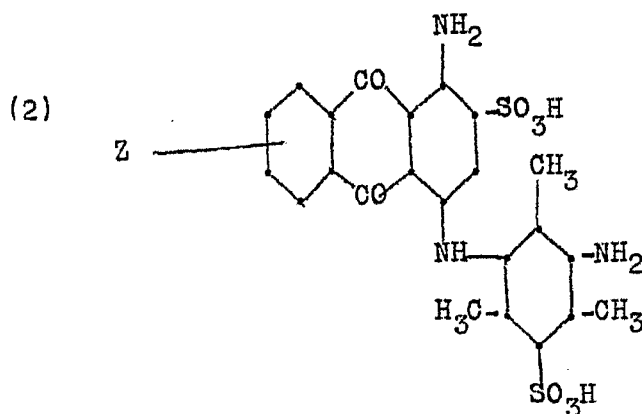
10.

X significa un radical propionílico dihalogenado o un radical alfa-bromoacrílico y

Z significa un átomo de hidrógeno o un grupo de ácido sulfónico.

15.

Para la síntesis de estos colorantes se acilan, según el invento, colorantes antraquinónicos de la fórmula



20.

328777



en la que Z tiene el significado expuesto en la explicación de la fórmula (1).

con anhídridos o haluros de ácido propiónico dihalogenados o con haluros de ácido alfa-bromoacrílico.

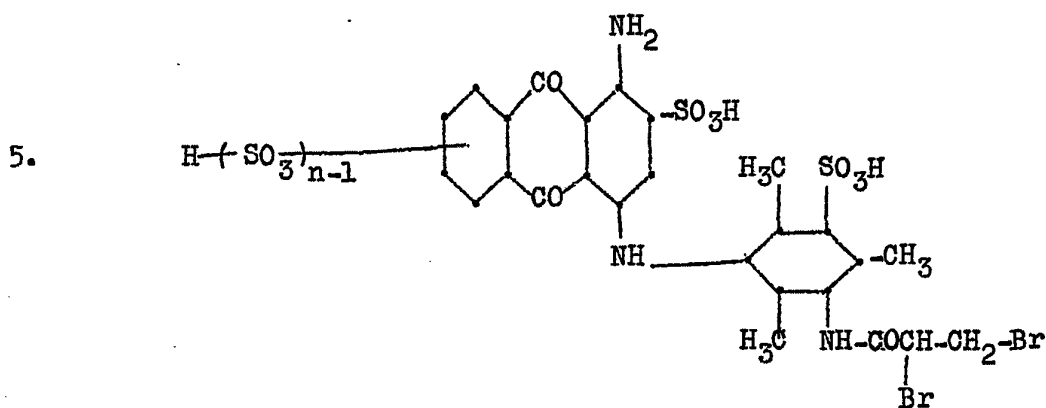
5. En concepto de colorantes antraquinónicos del tipo indicado entran en consideración para el procedimiento aquí expuesto, como colorantes de partida, el ácido 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trimetilfenilamino)-antraquinon-2,5'-di-sulfónico y el correspondiente ácido -2,5',6-trisulfónico.
10. En concepto de anhídrido o haluros entran en consideración, por ejemplo, el anhídrido del ácido alfa, beta-dicloropropiónico y en particular los cloruros y bromuros del ácido alfa,beta-dibromopropiónico y del ácido alfa-bromoacrílico.
15. La acilación según este invento de los colorantes antraquinónicos indicados con estos anhídrido o haluros se realiza convenientemente en presencia de agentes aceptores de ácido, como el acetato sódico, el hidróxido sódico o el carbonato sódico, de preferencia en medio acuoso. Con frecuencia
20. resulta ventajoso emplear un exceso del agente de acilación utilizado y realizar la acilación, de conveniencia, con pH entre 5 y 8.
Los derivados de ácido alfa-bromoacrílico de este invento son asequibles igualmente a partir de los correspondientes derivados de ácido alfa,beta-dibromopropiónico,
- 25.



1965

- 4328777

por disociación de bromuro de hidrógeno. Así, un colorantes de la fórmula



10.

en la que

n es igual a 1 o 2,

se puede tratar con agentes alcalinos (por ejemplo, con hidroxidos de metal alcalino), de preferencia a la temperatura ambiente, lo que origina el correspondiente derivado de alfa-

15.

bromoacrilato, que puede aislarse por métodos ya usuales.

Los productos de la fórmula (1) obtenidos por el procedimiento que se ha expuesto son nuevos. Constituyen valiosos colorantes, que sirven para teñir y estampar los más diversos materiales, como materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, celulosa natural o regenerada y, en particular, materiales textiles nitrogenados, como seda, lana y fibras artifi-

20.



328777

5. ciales sintéticas a base de superpoliamidas y superpoliuretanos. Las tinciones se realizan con ventaja en presencia de agentes auxiliares, por ejemplo agentes igualadores a base de aminas alifáticas superiores y óxido de etileno. Las tinturas y los estampados que se obtienen se distinguen por la especial pureza de sus matices, por muy buena solidez a la luz y por extraordinarias propiedades de resistencia a la humedad.

10. 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 están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

15. Se disuelven 53,1 partes de ácido 1-amino-4-(5'-amino-2',4',6'-trimetilfenilamino)-antraquinon-2,3'-disulfónico en 500 partes de agua a temperatura de 0 a 5°, con adición de 20 volúmenes de hidróxido sódico 10-n, y se neutraliza la solución. Después de agregar 14,3 partes de bicarbonato sódico, se instilan despacio y agitando 31,2 partes de cloruro de alfa,beta-dibromopropionilo, mientras se mantiene la mezcla reaccional a menos de 5° por medio de la adición de hielo.

20. Terminada la acilación, se precipita el colorantes por salificación con 100 partes de cloruro sódico, se le prepara por filtración y se le seca a temperatura de 80 a 90°. Se obtiene un



328777

polvo de color azul obscuro, que se disuelve en agua y que tiñe la lana con tonos azules brillantes, sólidos a la humedad.

EJEMPLO 2

5. Se disuelven 53,1 partes de ácido 1-amino-4-(5'-amino-2',4',6'-trimetilamino)-antraquinon-2,3'-disulfónico en 500 partes de agua a temperatura de 0 a 5°, con adición de 20 volúmenes de hidróxido sódico 10-n, y se neutraliza la solución. Se añaden a la solución obtenida 14,5 partes de bicarbonato sódico y a continuación se instilan en ella 27,8 partes
10. de bromuro de ácido alfa-bromoacrílico con intensa agitación y se mantiene la mezcla reaccional a temperatura entre 0 y 5° mediante la adición de un poco de hielo. Terminada la acilación, se precipita el colorante por salificación con 100 partes de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca
15. en vacío a temperatura de 60 a 70°. Se obtiene un polvo de color azul obscuro, soluble en agua y que tiñe la lana con tonos azules puros, sólidos a la humedad.

EJEMPLO 3

20. 78,5 partes del colorante obtenible según el ejemplo 1 se disuelven en 500 partes de agua. Se ajusta la solución a pH de 12 a 13 con 12 volúmenes de lejía 10-n de sosa



328777

- cáustica, se la agita 20 minutos a la temperatura ambiente y a continuación se la vuelve a neutralizar a pH 7 con unos 10 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n. El colorante así obtenido se precipita por salificación con 100 partes de cloruro sódico.
5. Se separa por filtración y se seca en vacío a temperatura de 60 a 70°. Corresponde al colorantes que se obtiene según el ejemplo 2.

Prescripción tintórea:

- En un baño tintóreo que contiene en 3000 partes
10. de agua 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 6 partes de ácido acético al 40%, 0,5 partes del producto de adición de oleilamina y óxido de etileno que se describe a continuación en el apartado A y 2 partes del colorante descrito en el ejemplo 1, se introducen a temperatura de 50 a 80° 100 partes de
15. hilo de lana para tricot. En el curso de 1/2 horas se calienta el baño a temperatura de ebullición y luego se tiñe una hora hirviendo. A continuación se enjuaga la lana y se la seca. Se obtiene una tintura azul uniforme.

A, Preparación del producto de adición de óxido de etileno

20. 100 partes de oleilamina técnica se tratan con 1 parte de sodio finamente dividido y se calientan a 140°, después de lo cual se introduce óxido de etileno a temperatura de 135 a 140°. Tan pronto como el óxido de etileno es absorbido



1963

328777

5. con rapidez, se rebaja la temperatura de la reacción hasta 120-125° y se prosigue la introducción de óxido de etileno hasta que se han absorbido 113 partes de éste. El producto de reacción así obtenible se disuelve en agua prácticamente con limpieza.

EJEMPLO 4

10. Se disuelven 61,1 partes de ácido 1-amino-4-(5'-amino-2',4',6'-trimetilfenilamino)-antraquinon-2,6,3'-trisulfónico en 500 partes de agua a temperatura de 0 a 5°, con adición de 30 volúmenes de hidróxido sódico 10-n, y se neutraliza la solución. Después de añadir 14,3 partes de bicarbonato sódico, se instilan despacio y agitando 31,2 partes de cloruro de alfa,beta-dibromopropionilo, mientras se mantiene la mezcla reaccional a menos de 5° por adición de hielo. Terminada la acilación,
15. se precipita el colorantes por salificación con cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca a temperatura de 80 a 90°. Se obtiene un polvo de color azul oscuro, que se disuelve en agua y que tinte la lana con tonos azules brillantes, sólidos a la humedad.
20. Si en lugar del ácido 1-amino-4-(5'-amino-2',4',6'-trimetilfenilamino)-antraquinon-2,6,3'-trisulfónico se emplea el ácido 1-amino-4-(5'-amino-2',4',6'-trimetilfenil-

328777



amino)-antraquinon-2,5,3'-trisulfónico o el ácido 1-amino-4-(5'-amino-2',4',6'-trimetilfenilamino)-antraquinon-2,8,3'-trisulfónico o bien una mezcla de estos dos ácidos trisulfónicos, se obtienen colorantes de propiedades semejantes.



328777

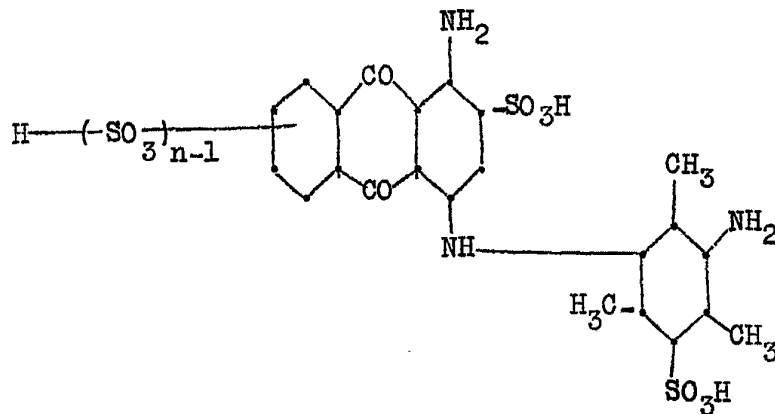
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 9557/65 del 7 de Junio de 1965 y 8004/66 del 2 de Junio de 1966, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la síntesis de nuevos colorantes antraquinónicos, caracterizado por acilarse colorantes antraquinónicos de la fórmula

10.



15.

en la que

n significa un número entero por valor de a lo sumo, con anhídridos o haluros de ácido dihalogenpropiónico o con haluros de ácido alfa-bromoacrilico.

328777

- 11 -



2. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza por tratarse con álcali, para disociar bromuro de hidrógeno, el derivado dibromopropionílico obtenido.

5. 3. Procedimiento para la síntesis de nuevos colorantes entraquinónicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

10. Madrid, a 6 de Julio de 1966

P.a. **JAIMÉ ISERN**

Firmado: LUIS REY PADILLA