

331149
PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Case 2205.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos".

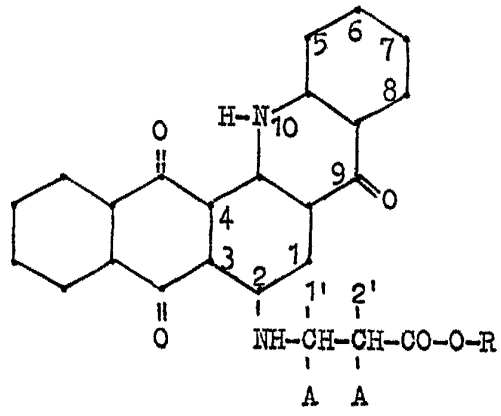
=====

Solicitante: SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

=====

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de colorantes de la serie antraquinónica de fórmula

73 SEP

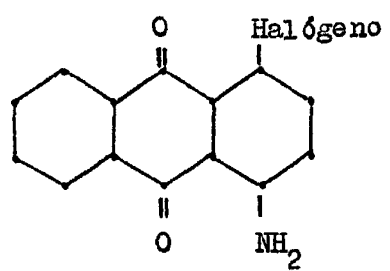


(I)

5. en la que R significa un átomo de hidrógeno, un resto hidrocarburo ramificado, sin ramificar o cíclico, saturado o sin saturar, que, en caso dado, puede estar sustituido por alquilo, arilo, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, halógeno, o ciano, una de las A es un átomo de hidrógeno, y la otra A un átomo de hidrógeno o el radical metilo.

10. El sustituyente R significa preferentemente alquilo con 1-6 átomos de carbono sin sustituir o sustituido por hidroxilo, alcoxi con 1-4 átomos de carbono, alcoxialcoxi con, especialmente, 2-4 átomos de carbono o fenilo.

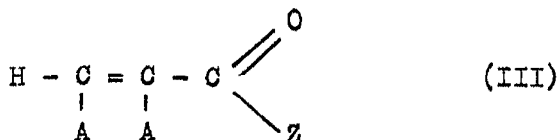
15. Para la obtención de compuestos de fórmula (I) se hace reaccionar 1 Mol de un compuesto de fórmula



(II)



con 1 Mol de un compuesto de fórmula



5. en la que Z significa el radical $-\text{OR}$ ó $-\text{NH}_2$, y 1 Mol de ácido antranílico, en secuencia arbitraria, transformándose, en caso de que Z signifique el radical $-\text{NH}_2$, el compuesto de fórmula (III), preferentemente en el transcurso de la reacción de condensación, en el ácido libre o en el éster.

En las fórmulas (II) y (III) símbolos R y A tienen los significados antes indicados.

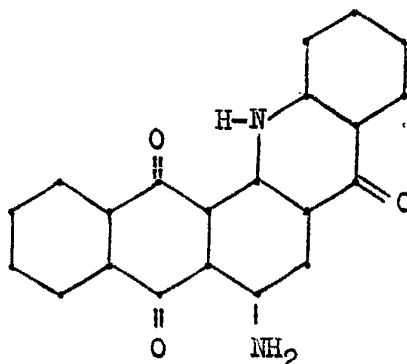
10. Los colorantes de fórmula (I) tienen, como colorantes de dispersión, las fibras y los materiales fibrosos de poliésteres lineales en brillantes tonalidades verde azulado, también pueden servir para el teñido de masas de material sintético, entre las cuales se entienden masas con y sin disolventes de materiales sintéticos o resinas sintéticas. También se pueden emplear para teñir acetato de celulosa en la fusión de hilado.

20. El mismo 2-amino-3,4-ftaloil-benzacridon y la mayoría de los derivados de este colorante agarran más sobre las fibras de material sintético y en especial sobre las fibras de poliéster. Los derivados del 2-carboniletilamino-3,4-ftaloil-benzacridon, según la presente invención, son ahora excelentemente adecuados



para el teñido y estampado de cuerpos con forma de materiales orgánicos hidrófobos.

5. La reacción de un derivado antraquinónico de fórmula (II) con un derivado del ácido acrílico de fórmula (III) se efectúa ventajosamente en solución fuertemente sulfúrica a temperatura entre 20° y 130°C. También los derivados ftaloilbenzacridónicos de fórmula



(IV)

10. se pueden reaccionar en igual forma con un derivado del ácido acrílico adecuado.

15. La reacción de un derivado antraquinónico de fórmula (II) o de un derivado antraquinónico ya condensado con ácido acrílico, con el ácido antranílico transcurre según un método ya conocido por el perito; bajo disociación de haluro de hidrógeno se liga del átomo de carbono 1 del derivado antraquinónico un enlace con el aminonitrógeno del ácido antranílico. Esta reacción se efectúa en disolventes inertes, prefe-



rentemente nitrobenzeno o un alcohol superior, bajo adición de un aceptor de ácido, por ej. acetato alcalino, a temperaturas entre 100 y 160°C. El cierre de anillo al ftaloil-benzacridon se logra con ácido mineral fuerte, tal como el ácido polifosfórico, el ácido sulfúrico concentrado, el ácido sulfúrico fumante o el ácido clorosulfónico, ó con el tricloruro fosfórico, el pentacloruro fosfórico o el oxiclорuro fosfórico. Para aislar los colorantes se precipitan estos mediante dilución o neutralización de la solución.

Los colorantes son solubles en los disolventes orgánicos usuales, tales como el clorobenceno, nitrobenzeno, pero también en otros disolventes polares, tales como alcoholes o cetonas de peso molecular más elevado.

Con los colorantes de difícil solubilidad hasta insolubles en agua se pueden teñir, impregnar o estampar por ej. fibras o hilos así como los materiales textiles fabricados de estos, tales como por ej. hilados, vellones, tejidos o tricotados de poliésteres aromáticos lineales. Con los nuevos colorantes se obtienen sobre los poliésteres aromáticos lineales, por ej. el polietilentereftalato, o el producto de condensación de ácido tereftálico y 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, brillantes tonalidades de color verde azulado con muy buenas solidezces, por ej. solidez a la luz, al mojado, especialmente al lavado, vaporizado, agua de baño, agua de mar, limpieza en seco, al sudor, al frote, al cloro, al peróxido, al hipoclorito, al sobreteñido y al gas de humos, así como una destacada solidez al plisado, al



sublimado y a la termofijación. Hasta ahora se habían de producir las tonalidades verdes sobre poliésteres siempre mediante mezclas de colorantes obteniéndose así teñidos mates que frecuentemente muestran insuficientes solidez, por ej. no son sólidos a la luz, al sublimado, a la termofijación o a los gases de humos.

- 5.
- Mediante el empleo de mezclas de los colorantes según la presente invención, en caso dado bajo adición de 2-amino-3,4-ftaloil-benzacridón, se puede mejorar más aún la capacidad de agarre y sintetización. Antes de su empleo se transforman los colorantes convenientemente en preparados de colorantes. Para ello se desmenuzan, por ej. mediante molturación hasta que su tamaño de partícula ascienda a aprox. 0,01 hasta 10 micras y principalmente entre 0,1 hasta 5 micras. La desmenuzación se efectúa ventajosamente en presencia de medios de dispersión y, en caso dado, de materiales de carga y un diluyente. Después de la desmenuzación se pueden secar los preparados de colorantes de partícula fina por ej. en vacío o mediante pulverización. Con los preparados de colorantes así obtenidos se puede teñir, impregnar o estampar, después de agregar más o menos agua, en la así llamada flota larga o corta.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Al teñir en flota larga se emplean por lo general hasta aprox. 100 g de colorante por litro, al impregnar hasta aprox. 150 g por litro, preferentemente 0,1 hasta 100 g por litro y al estampar hasta aprox. 150 g por kilogramo de pasta de estampación. La proporción de flota puede seleccionarse entre amplios márgenes, por ej. en-



- tre aprox. 1:2 y 1:100, preferentemente entre aprox. 1:3 y 1:40. Se tiñe según procedimientos conocidos. Según el procedimiento de extracción se pueden teñir materiales de poliésteres aromáticos lineales en presencia de carriers, por ej. 1-hidroxi-2-fenil-benceno, a temperaturas entre aprox. 80° y 140°C o bajo ausencia de carriers, bajo presión, entre aprox. 100° y 140°C. También se pueden impregnar con dispersiones acuosas o estampar, y las impregnaciones obtenidas se fijan mediante calentamiento a unos 130° hasta 230°C, por ej. con ayuda de vapor de agua, aire o calor de contacto. Los mejores resultados se obtienen a la temperatura de fijación comprendida entre 180° y 230°C. Cuando se tiñe según el procedimiento de extracción bajo presión a unos 120° hasta 140°C se efectúa la fijación en el baño de teñido. En la mayoría de los casos se agregan los medios de dispersión usuales, que preferentemente son aniónicos o no ionógenos. También se pueden emplear en mezcla entre sí. Frecuentemente es suficiente aprox. 0,5 g de medio de dispersión por litro de preparado de colorante, pero también se pueden emplear cantidades mayores, por ej. hasta 5 g por litro. Medios de dispersión aniónicos conocidos, que se pueden emplear, son por ej. los productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído, especialmente los disulfonatos de dinaftilmetano, el éster del ácido succínico sulfonado, aceite de rojo turquesa y las sales alcalinas de ésteres del ácido sulfúrico de alcoholes grasos, por ej. el laurilsulfato sódico o acetilsulfato sódico, la deslixiviación sulfítica
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- o bien sus sales alcalinas, los jabones o sulfatos alquílicos de los monoglicéridos de ácidos grasos. Medios de dispersión no ionógenos preferentes son por ej. los productos de adosamiento de aprox. 3-40 Mol de óxido etilénico o fenoles alquílicos, alcoholes grasos, aminas grasas o amidas del ácido graso y sus ésteres de ácido sulfúrico neutros.
- 5.

- Al impregnar y estampar se emplearan además los medios de espesamiento usuales, por ej. los productos naturales, tales como almidón, albúmina, caseína, alginatos, traganto, goma arábiga o harina de grano de algarroba, materiales naturales modificados, tales como dextrinas, goma británica, goma de cristal, éter alquílico de celulosa, especialmente el éter metílico, ácidos carboxílicos del éter celulósico, o compuestos sintéticos, por ej. los poliacrilatos.
- 10.
- 15.

Las partes mencionadas en los ejemplos son partes en peso y los porcentajes porcentos en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

20. EJEMPLO 1 -

- 60 partes de 1-amino-4-bromo-antraquinona, 350 partes de alcohol etílico (absoluto), 22 partes de amida acrílica y 70 partes de ácido sulfúrico al 100% se calientan a 80-82°. Después de 2, 4 y 6 horas se agregan otras 12 partes de acrilamida. Se agita nuevamente durante 6 horas a 80-82° y después se enfría. Ahora se go tean 20 partes de hidróxido sódico disueltos en 200 partes de agua. El colorante precipitado se separa por filtración, se lava con alcohol etílico diluido y agua y se seca.
- 25.
- 30.



5. 40 partes de la 1-(2'-etoxicarboniletilamino)-4-bromo-antraquinona obtenida, 30 partes de acetato potásico anhidro, 29 partes de ácido antranílico, 2 partes de bronce cúprico y 400 partes de nitrobenceno se agitan durante 6 horas a 130°. Después se filtra en caliente, se lava con 400 partes de benceno y bajo adición de 30 partes de ácido clorhídrico al 36% se destila al vapor de agua. La 1-(2'-etoxicarboxietilamino)-4-2'-carboxifenilamino-antraquinona precipitada se separa por filtración y se seca.

15. 20 partes del colorante obtenido se agitan en 250 partes de ácido polifosfórico al 85% a 70° hasta que ya no se demuestre ningún material de partida, lo cual es el caso después de unas 4 horas. Se diluye con 200 partes de ácido fosfórico al 85%, se vierte sobre 800 partes de agua fría, se filtra y con agua se lava neutro. La 2-(2'-etoxicarbonil) etilamino-3,4-ftaloil-benzacridona obtenida se disuelve en clorobenceno con color verde azulado brillante.

20. Instrucciones de teñido para poliéster.

25. 1 parte del colorante obtenido según el ejemplo 1, 1 parte de dinaftilmetanodisulfonato sódico y 8 partes de agua se molturan hasta que se obtiene una fina dispersión. Esta se agrega a una emulsión compuesta de 3000 partes de agua y 10 partes de 2-hidroxi-1,1'-difenil. Después se introducen 100 partes de tejido de tereftalato polietilénico a 40°. En 10 minutos se calienta el baño de teñido a temperatura de ebullición y se tiñe durante 60 minutos a temperatura de ebullición.
30. Después se enjuaga, saponifica y seca el tejido. Está



teñido en un verde azulado brillante sólido al mojado, a la luz, a la termofijación, al sublimado y al plisado,

EJEMPLO 2 -

5. 100 partes de 1-amino-4-bromo-antraquinona, 900 partes de ácido sulfúrico al 50% y 64 partes de acrilamida se agitan durante 14 horas a 80-82°. Después se aspira en caliente, se lava neutro con agua y se seca.

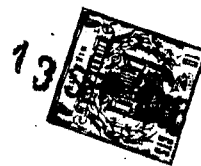
10. 90 partes de la 1-(2'-carboxietilamino)-4-bromo-antraquinona obtenida, 1000 partes de butanol, 60 partes de ácido antranílico, 90 partes de acetato potásico anhidro y 2 partes de bronce cúprico se agitan durante 4 horas a 115-118°. Después se aspira en caliente y se lava con alcohol metílico. La torta de filtrado se recoge en 1000 partes de agua, se acidifica, se filtra,

15. se lava y se seca.

20. 80 partes de la 1-(2'-carboxietilamino)-4-(2''-carboxifenilamino)-antraquinona obtenida se agitan en 400 partes de ácido polifosfórico al 85% durante 1 hora a 70°. Después se diluye enfriando con 400 partes de ácido fosfórico al 85%, se vierte sobre 1200 partes de agua, se filtra y se lava neutro.

25. 40 partes de 2-(2'-carboxietilamino)-3,4-ftaloilbenzacridón, 300 partes de etilglicol y 40 partes de ácido sulfúrico al 100% se agitan durante 3 horas a 85°. Después se enfría, se precipita con 60 partes de amoníaco (al 25%) y 200 partes de agua, se filtra y se seca. Se obtiene la 2-(2'-etoxietoxicarbonil)etilamino-3,4-ftaloilbenzacridona, que tiñe fibras de poliéster en tonalidades brillantes azules tirando a verde.

30.



EJEMPLO 3 -

5. Enfriando se introducen 108 partes de 1-amino-4-
-(2'-carboxifenilamino)-antraquinona (obtenida por con-
densación de 1-amino-4-bromoantraquinona con ácido an-
tranílico) en 500 partes de ácido clorosulfónico y se
agita durante 15 horas a 20-25°. A continuación se ca-
lienta a 50° y se mezcla con 242 partes de ácido sulfú-
rico al 65%, después con 54 partes de agua. La mezcla
10. de reacción se calienta a 80°, a cuya temperatura se
gotean 75 partes de ácido acrílico en 3 horas. Se agi-
ta aún durante dos horas a 80° y después se diluye len-
tamente con 500 partes de agua a 80°. Después de enfriar
a 20° se separa por filtración el sulfato precipitado y
se lava con 700 partes de ácido sulfúrico al 45%.

15. El residuo se recoge ahora en 800 partes de agua
caliente, se agita bien, se filtra en caliente y se la-
va neutro.

20. El residuo se vuelve a recibir en 800 partes de
agua, se mezcla con 40 partes de piridina y se calienta
a 80°. Durante 10 horas se introduce una fuerte corrien-
te de aire a través de la suspensión. Después se filtra
en caliente, se lava con agua caliente y se seca.

25. 80 partes de la 2-(2'-carboxietilamino)-3,4-fta-
loilbenzacridona obtenida, sulfúrico se agitan durante
4 horas a 100° y a continuación se enfría.

El éster precipitado se separa por filtración,
se lava con alcohol metílico y agua y se seca. Se di-
suelve en clorobenceno con color verde azulado.

30. Los colorantes de fórmula (I) mencionados en
la tabla a continuación se obtienen según el procedimien



to del ejemplo 3.

T A B L A

<u>Ejemplo</u>	<u>A en 1'</u>	<u>A en 2'</u>	<u>R</u>	<u>Color en cloro- benceno</u>
4	H	H	metilo	Verde azulado
5	H	CH ₃	n-propilo	id.
6	CH ₃	H	n-butilo	id.
7	H	H	iso-butilo	id.
8	H	H	ciclohexilo	id.
9	H	H	2-hidroxi-etilo	id.
10	H	H	2-(2'-metoxi- xi)-etilo	id.
11	H	H	bencilo	id.

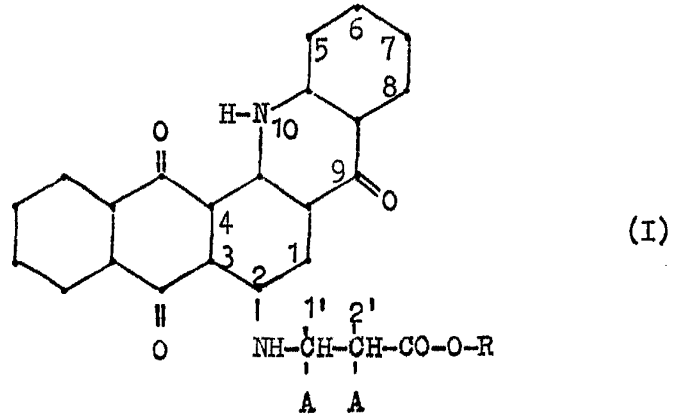
=====

N O T A

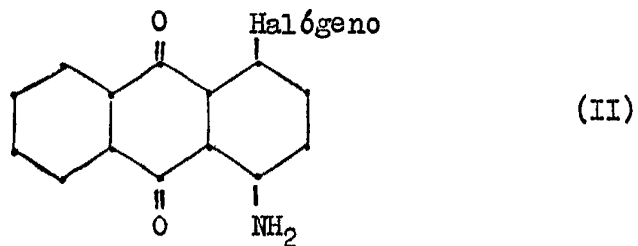
Descrita suficientemente la naturaleza del inven
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, de
5. be hacerse constar que las disposiciones anteriormente
indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle
en cuanto no alteren su principio fundamental. También
se hace constar que el invento corresponde a una Solici-
tud de Patente presentada en Suiza, con fecha 15 de sep-
10. tiembre de 1965, n.º. 12819/65; acogiéndose por lo tanto
a los beneficios que conceden los Convenios Internacio-
nales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del
referido invento y por lo que se solicita Patente de In-
vención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO
15. PARA LA OBTENCION DE COLORANTES ANTRAQUINONICOS"; carac-
terizándose por lo siguiente:



1a.- "Procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos", de fórmula general

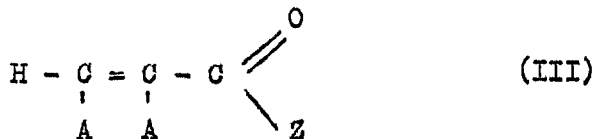


5. en la que R significa un átomo de hidrógeno, un resto hidrocarburo ramificado, sin ramificar o cíclico, saturado o sin saturar, que en caso dado puede estar sutitui do por alquilo, arilo, hidroxí, alcoxi, ariloxi, halógeno o ciano, una de las A un átomo de hidrógeno y la otra A un átomo de hidrógeno o un radical metilo, caracteriza do porque 1 Mol de un compuesto de fórmula





se hace reaccionar con 1 Mol de un compuesto de fórmula



5. en la cual Z significa el radical -OR ó -NH₂, y 1 Mol de ácido antranílico, en secuencia arbitraria, transformándose, en caso de que Z signifique el radical -NH₂, el compuesto de fórmula (III), preferentemente en el transcurso de la reacción de condensación, en el ácido libre o en el éster.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sustituyente R en la fórmula (I) ó bien (III) significa alquilo con 1 - 6 átomos de carbono sin sustituir o sustituido por hidroxilo, alcoxi o hidroxialcoxi con 1-4 átomos de hidrocarburo, alcoxi alcoxi con en total 2-4 átomos de carbono o fenilo.

15. 3ª.- "Procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid 13 SEP 1966
 SANBOZ, A.G.
 L. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO
 D. p. Firmador F. Martínez