

333240



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

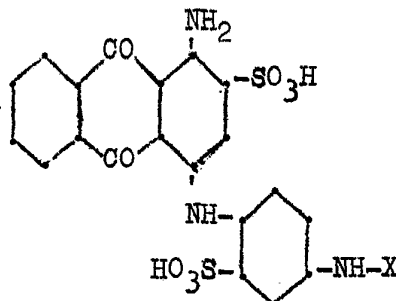
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AN-
TRAQUINÓNICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE
ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para
la preparación de nuevos colorantes de la serie antra-
quinónica, que corresponden a la fórmula general

5.

(1)



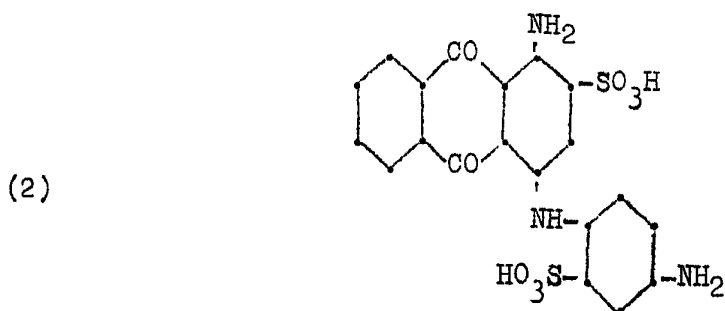
POOR
QUALITY



en la que

- X significa un radical acílico fibrorreactivo, de preferencia alifático, que está unido al puente -NH- por medio de un grupo -CO-; por ejemplo, un radical de ácido dicloroquinoxalincarboxílico, de ácido dicloroftalazincarboxílico, de ácido dicloropiridazonpropiónico o de ácido 2-clorobenzotiazolincarboxílico, o en particular un radical mono- o di-halogenpropionílico, halogenacrilónico, acrílico o halogenacrílico.

- La preparación de estos colorantes puede efectuarse por acilación, disociación de haluro de hidrógeno o introducción de un grupo sulfónico. Por ejemplo, según el invento puede acilarse el colorante antraquinónico de la fórmula



- con haluros o anhídridos de un ácido carboxílico que presente un radical acílico fibrorreactivo, de preferencia a-



lifático. En calidad de tales agentes de acilación entran en cuenta, por ejemplo:

- 5. - los haluros de un ácido dihalogenquinoxalincarboxílico, como el cloruro o el bromuro de ácido 2-cloro- o 2-bromo-quinoxalin-3-carboxílico,
- 10. - los haluros de un ácido dihalogenpirimidincarboxílico, como el cloruro o el bromuro de ácido 2,4-dicloro- o -dibromo-pirimidin-5-carboxílico, el cloruro o el bromuro de ácido 2,4-dicloro- o -dibromo-pirimidin-6-metil-5-carboxílico o el cloruro o el bromuro de ácido 2,6-dicloro- o -dibromo-pirimidin-4-carboxílico,
- los haluros de un ácido dicloroftalazincarboxílico, dicloropiridazonpropiónico o 2-clorobenzotiazolcarboxílico.
- 15. - los anhídridos, o en particular los haluros, de ácido dicloropropiónico,
- los haluros de ácido acrílico, y
- los haluros de ácido halogenacrílico, como el cloruro de ácido alfa-bromoacrílico.

- 20. El colorante antraquinónico de partida puede prepararse, por ejemplo, según la patente francesa nº 1 079 795 y saponificando a continuación, o por sulfonación directa del ácido 1-amino-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-

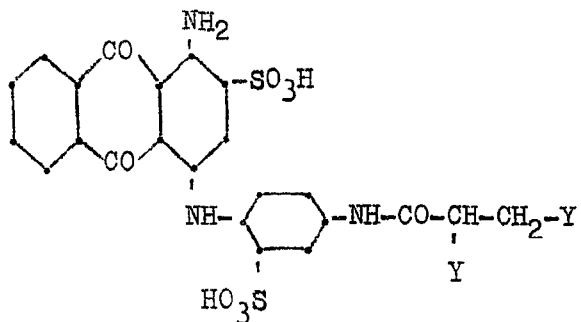


-2-sulfónico, o por condensación de ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico con ácido 4-acetaminoanilín-2-sulfónico y saponificación consecutiva.

5. La acilación según el invento del colorante antraquinónico mencionado con estos anhídridos o haluros se efectúa convenientemente en presencia de agentes aceptores de ácido, como acetato sódico, hidróxido sódico o carbonato sódico, de preferencia en medio acuoso. Con frecuencia es ventajoso emplear un exceso del agente de acilación que se utilice y realizar la acilación, de conveniencia, con pH entre 5 y 8.
- 10.

Según una variante del procedimiento aquí expuesto, puede tratarse también el colorante antraquinónico de la fórmula

15.



20.

25. donde



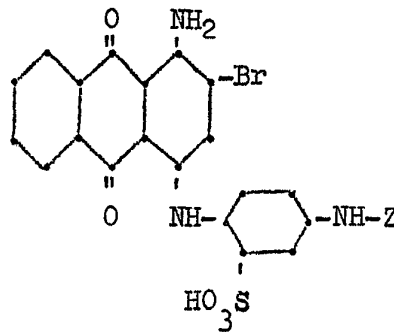
Y' significa un átomo de halógeno (en particular, un átomo de bromo) e

Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno,

con álcali, para disociar haluro de hidrógeno.

5. Según otra variante del procedimiento aquí expuesto, en un colorante de la fórmula

10.



15.

donde

Z significa un radical monohalogenpropionílico o acrílico,

20.

puede reemplazarse el átomo de bromo en posición 2' por un grupo sulfónico, mediante tratamiento según el método usual, por ejemplo con sulfito sódico.



- Los productos de la fórmula (1) obtenidos según el procedimiento aquí expuesto y sus variantes son nuevos. Constituyen colorantes valiosos, que se prestan para teñir y estampar los más diversos materiales, en particular materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, celulosa natural o regenerada y materiales textiles nitrogenados, como la seda, lo mismo que la lana y las fibras artificiales sintéticas a base de superpoliamidas y superpoliuretanos. Manifiestan buenas propiedades de solidez frente a la humedad y en particular muy buen poder de igualación, lo cual resulta favorable sobre todo en las tinturas combinadas.
- 5.
- 10.

- Los colorantes de este invento pueden aplicarse a las fibras de celulosa, por ejemplo, por el método de la tinción directa, por el método de estampación o por el llamado "Pad" y fijarse a las fibras mediante tratamiento térmico y alcalino. Para mejorar las propiedades de solidez se recomienda someter las tinturas y los estampados así obtenidos a un enjuague a fondo con agua fría y agua caliente, en ocasiones con adición de un agente de acción dispersante y favorecedor de la difusión. Las tinturas y los estampados obtenidos por estos métodos se distinguen por la especial pureza de sus matices, por muy buena solidez a la luz y por extraordinarias propiedades de solidez frente a la humedad.
- 15.
- 20.



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.

5. EJEMPLO 1.

10. Se disuelven a la temperatura ambiente 40,9 partes de ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico en 290 partes de ácido sulfúrico con un contenido de 7,5% de SO₃ libre y a continuación se agita la solución durante 20 horas a temperatura de 40 a 45°. Agitando, se le vierte luego en 1200 partes de una solución de cloruro sódico al 25%, enfriada con hielo, se separa por filtración el colorante precipitado, se lava éste hasta neutralidad y se le seca. Se obtiene un polvo azul oscuro,
15. que se disuelve en el agua dando coloración azul y en el ácido sulfúrico concentrado dando coloración pardo-burdeos, mientras que el colorante isómero sulfonado en posición 3' se disuelve en ácido sulfúrico concentrado dando coloración azul.
20. 49 partes del ácido 1-amino-4-(4'-aminofenil-amino)-antraquinon-2,2'-disulfónico así obtenido se disuelven con neutralidad en 500 partes de agua, con adición de 20 volúmenes de solución 10-n de hidróxido sódico. Después



- de agregar 11 partes de bicarbonato sódico, se instilan d es-
pacio y agitando 28 partes de cloruro de alfa,beta-dibro-
mopropionilo, mientras se mantiene la mezcla reaccional a
menos de 20º mediante refrigeración. Terminada la acilación,
5. se precipita el colorante por salificación con cloruro só-
dico, se le separa por filtración y se le seca a tempera-
tura de 80 a 90º. Se obtiene un polvo azul obscuro, que se
disuelve en el agua y que tiñe la lana con tonos azules só-
lidos a la humedad.
10. Se obtienen colorantes de propiedades semejan-
tes si, en lugar de 28 partes de cloruro de alfa,beta-dibro-
mopropionilo se emplean 13,5 partes de cloruro de cloroace-
tilo u 11 partes de cloruro de acrilcilo y se procede en
lo demás tal como se ha expuesto antes.
15. EJEMPLO 2.
- Se disuelven en 500 partes de agua 70,3 partes
del derivado de dibromopropionilo obtenible según el ejem-
plo 1, párrafos primero y segundo, se enfría la solución
hasta 10º, mediante la adición de hielo, se la ajusta a pH
20. 12 a 13 con 12 volúmenes de solución 10-n de hidróxido só-
dico, se la agita durante 20 minutos a temperatura de 10 a
15º y a continuación se la vuelve a neutralizar a pH 7 con
unos 10 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n. Luego se sali-



fica con cloruro sódico, se separa por filtración el producto precipitado y se seca éste en vacío a temperatura de 60 a 70°. Se obtiene un colorante soluble en agua, que tinte la lana con tonos azules muy sólidos a la humedad.

5. EJEMPLO 3.

10. Se disuelven a neutralidad 40,9 partes de ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico en 800 partes de agua, con adición de 10 volúmenes de solución 10-n de hidróxido sódico, y a esta solución se agrega a gotas, en el curso de una hora, una solución de 14 partes de cloruro de beta-cloropropionilo en 50 volúmenes de acetona, mientras se mantiene la mezcla reaccional en un intervalo de pH de 7,5 a 8,5 por adición de solución 2-n de hidróxido sódico. Terminada la acilación, se precipita
15. el colorante por completo con cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca a temperatura de 80 a 90°. 52,1 partes de la sal sódica del colorante así obtenido se disuelven a la temperatura ambiente en 290 partes de ácido sulfúrico con un contenido de 7,5% de SO₃ libre y seguidamente se agita la solución a temperatura de 40 a 45° durante
20. 20 horas. Luego se la vierte, agitando, en 1200 partes de una solución al 25% de cloruro sódico, enfriada con hielo, se separa por filtración el colorante precipitado,



- se le lava hasta neutralidad y se le disuelve en 500 partes de agua. Se trata esta solución con 15 partes de una solución 10-n de hidróxido sódico, se la agita a temperatura de 36 a 40° durante 1 hora, se la neutraliza a pH 7
5. con unas 5 partes de una solución al 30% de ácido clorhídrico, se precipita el colorante por completo mediante la adición de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca a temperatura de 80 a 90°. El colorante así obtenido tiñe la lana con tonos azules sólidos a la humedad.
10. Se obtienen colorantes de propiedades semejantes si, en lugar del cloruro de beta-cloropropionilo, se emplea una cantidad correspondiente de cloruro de alfa, beta-dicloropropionilo, cloruro de beta-bromopropionilo, cloruro de alfa, beta-dibromopropionilo, cloruro de acrilóilo, cloruro de alfa, beta-bromoacrilóilo, cloruro de ácido dicloroquinoxalincarboxílico, cloruro de ácido dicloropiridazonopropiónico o cloruro de ácido 2-clorobenzotiazolincarboxílico.
- 15.

Los colorantes obtenidos proporcionan, aún sobre el algodón, tinturas y estampados valiosos por el procedimiento de extracción o de fulardeo.

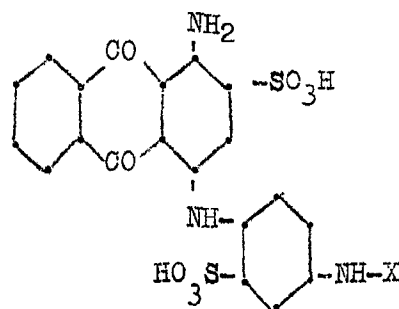


N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 15 570/65 del 11 de noviembre de 1965 y nº 14 902/66 del 14 de octubre de 1966, existiendo en ambas

5. unidad de invención:

1. Procedimiento para la preparación de colorantes antraquinónicos, de la fórmula



10. en la que

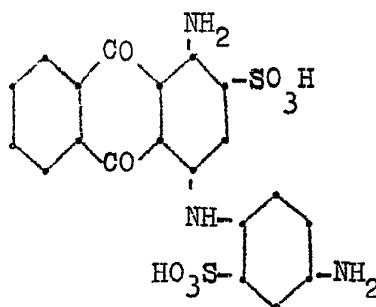
X significa un radical acílico fibrorreactivo, de preferencia alifático, que está unido al puente -NH- por medio de un grupo -CO-,



= 12 =

caracterizado por prepararse estos colorantes mediante acilación, disociación de haluro de hidrógeno o introducción de un grupo sulfónico.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación, caracterizado por acilarse el colorante antraquinónico de la fórmula

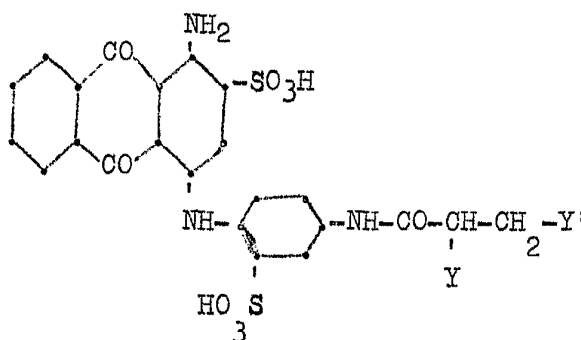


10. con haluros o anhídridos de un ácido carboxílico que presente un radical acílico fibrorreactivo, de preferencia alifático.

15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por tratarse el colorante antraquinónico de la fórmula



= 13 =

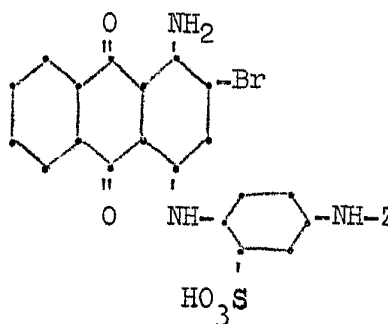


5. en la que

Y' significa un átomo de halógeno e

Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, con álcali, para disociar haluro de hidrógeno.

10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por reemplazarse, en un colorante de la fórmula



15.

= 14 =



Según se describe y reivindica en la presente memoria
descriptiva que consta de 14 hojas roliadas y escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, a 10 de Noviembre de 1966.

p.a.

JAIME ISERN
P. A.

[Handwritten signature]
Firmado: JOSE RODRIGUEZ