



Case 5964/E

342,927

342927

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

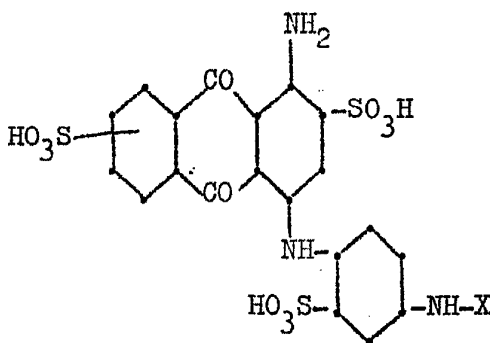
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes de la serie antraquinónica que corresponden a la fórmula general

(1)





342027

en la que

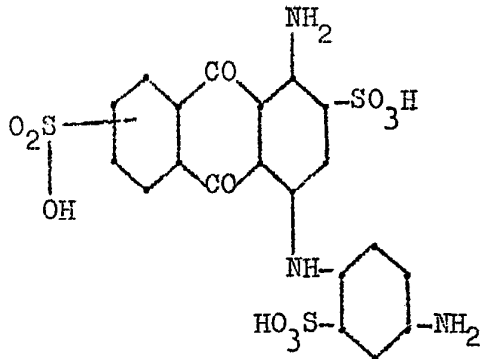
X significa un radical acílico alifático fibrorreactivo, de preferencia insaturado, que está ligado al pucate -NH- por un grupo -CO-.

5.

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

10.

(2)



15.

con haluros o anhídridos de un ácido carboxílico alifático que presente un radical acílico fibrorreactivo, de preferencia insaturado. En calidad de tales agentes de acilación se consideran, por ejemplo, los anhídridos, o en particular los haluros, de ácido alfa,beta-dibromo- o -dicloro-propiónico, los haluros de ácido acrílico y los haluros de ácido

20.



342927

halogenacrílico, por ejemplo el cloruro de ácido alfa-bromoacrílico.

El colorante antraquinónico de partida puede prepararse, por ejemplo, a partir de un ácido 1-amino-4-

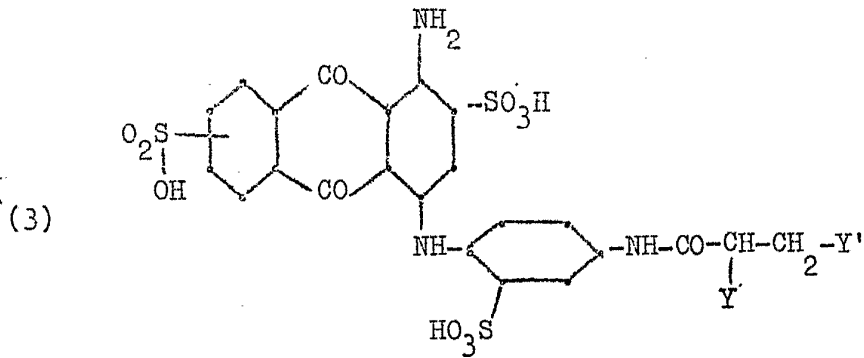
5. (4'-acilaminofenilamino)-antraquinon-2,5-, -2,8- o, en particular, 2-,6- o -2,7-disulfónico o sus mezclas, según la patente francesa nº 1 079 795, y saponificación consecutiva, o por sulfonación directa del ácido 1-amino-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,5-, -2,6- o -2,8-disulfónico o por
10. condensación de ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2,5-, -2,6-, -2,7- o -2,8-disulfónico con ácido 4-acetaminoanilín-2-sulfónico y saponificación consecutiva.

- La acilación según este invento del colorante antraquinónico indicado con los anhídridos o haluros igualmente indicados se efectúa convenientemente en presencia de
15. agentes aceptores de ácido, como el acetato sódico, el hidróxido sódico o el carbonato sódico, de preferencia en medio acuoso. Suele ser ventajoso emplear un exceso del agente de acilación empleado y efectuar la acilación, de
20. conveniencia, a pH entre 5 y 8.

Según una variante de este procedimiento, puede también tratarse con álcali un componente antraquinónico de la fórmula



342927

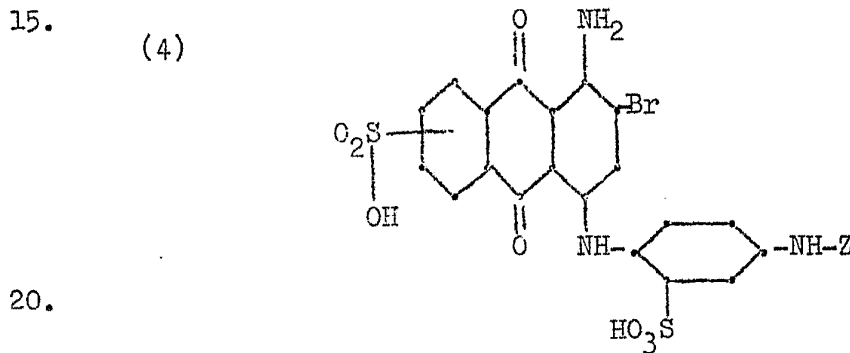


en la que

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

10. Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, para desdoblar haluro de hidrógeno.

Según otra variante de este procedimiento, en un colorante de la fórmula





en la que

Z significa un radical monohalogenpropionílico o acrílico,

5. puede reemplazarse el átomo de bromo de la posición 2 por un grupo sulfónico, mediante tratamiento según método ordinario, por ejemplo con sulfito sódico.

10. Los productos de la fórmula (1) obtenidos por el procedimiento que se ha indicado y por sus variantes son nuevos. Constituyen colorantes valiosos, aptos 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, así como la lana y fibras sintéticas a base de superpoliamidas y superpoliuretanos. Manifiestan buenas propiedades de resistencia a la humedad. En el tinte de la lana y de las fibras de superpoliamida, se recomienda, para mejorar el poder de igualación, emplear agentes igualadores, en particular productos de adición de óxido de etileno, por ejemplo a oleilamina o a amidas de ácido graso de sebo.

15. Los colorantes de este invento pueden, por ejemplo, aplicarse a las fibras de celulosa por el método de la tinción directa, por el procedimiento de estampación o por el procedimiento llamado "pad" o de tinción en fular y fijarse a la fibra por tratamiento térmico y alcalino.
20. Para mejorar las propiedades de solidez se recomienda someter las tinturas y los estampados así obtenidos a un enjuar-



342927

5. que a fondo con agua fría y caliente, eventualmente con adición de un agente de acción dispersante y que favorezca la difusión. Las tinturas y los estampados obtenidos por estos métodos se distinguen por especial pureza de sus matices, por muy buena resistencia 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 a la temperatura ambiente 53,1 partes del colorante ácido 1-amino-4-(4'-acetaminofenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico en 540 partes de ácido sulfúrico con un contenido de 7,5% de SO<sub>3</sub> libre, y a continuación se agita durante 4 horas a temperatura de 43 a 47°.

20. La solución obtenida se vierte, agitando enérgicamente, en 2000 partes de solución de cloruro sódico al 20%. Se separa por filtración el colorante precipitado en gran parte y se le lava con solución de cloruro sódico al 20%.

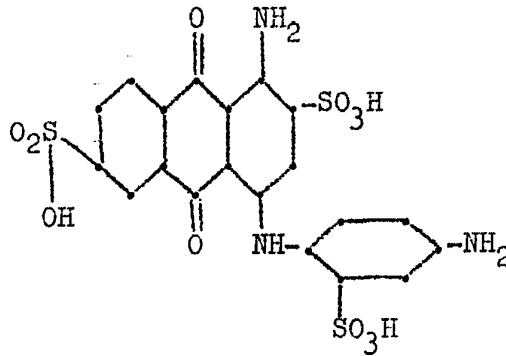
La pasta colorante resultante se suspende en 400 partes de solución de ácido clorhídrico al 10% y se hier-



342927

ve la suspensión en reflujo durante 15 horas, con lo que se produce disolución. En el enfriamiento, cristaliza en gran parte el colorante saponificado, de la fórmula

5.



10. Se separa éste por filtración y se lo lava con solución diluída de ácido clorhídrico.

La pasta colorante se susponde en 2000 partes de agua y se pone en solución a pH 7 agregándole solución de hidróxido sódico, diluída. A la solución neutra, enfriada hasta temperatura de 0 a 5º, se añaden 40 partes de bi-

15. carbonato sódico y a continuación, agitando, se instilan en ella en el curso de 4 horas 53 partes de cloruro de alfa, beta-dibromopropionilo. Terminada la acilación, se precipita el colorante por adición de cloruro sódico, se le sepa-

20. ra por filtración y se le seca a temperatura de 80 a 90º. Constituye un polvo de color azul oscuro, que se disuelve en agua dando coloración azul intensa y en ácido sulfúrico



342927

concentrado dando coloración rojovinosa opaca. En baño débilmente acidificado con ácido acético, la lana se tiñe con este colorante en tonos azules verdosos, de muy buena resistencia a la humedad y a la luz.

5. EJEMPLO 2

- Se disuelven en 500 partes de agua 78,3 partes del derivado de dibromopropionilo obtenible según el ejemplo 1, se enfría la solución hasta 10° por adición de hielo y se la mezcla con 12 volúmenes de solución 10-n de hidróxido sódico. Después de agitar durante 30 minutos a temperatura de 10 a 15°, se neutraliza la solución por adición de unos 10 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n, se segrega el colorante por adición de cloruro sódico, se filtra y se seca en vacío a temperatura de 60 a 70°. Se obtiene un colorante de buena solubilidad en agua, que tiñe la lana asimismo en tonos azules verdosos de propiedades de solidez igualmente buenas.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 3

- Si en el Ejemplo 1, párrafo 3°, se emplean en lugar de 53 partes de cloruro de alfa,beta-dibromopropionilo 27 partes de cloruro de cloroacetilo y se procede en lo
- 20.

342927



demás de manera análoga, se obtiene un colorante de propiedades muy semejantes.

#### EJEMPLO 4

- Si en el Ejemplo 1 se emplean, en lugar del colorante de partida que se ha indicado, el ácido isómero
5. 1-amino-4-(4'-acetaminofenilamino)-antraquinon-2,5-disulfónico, el ácido 1-amino-4-(4'-acetaminofenilamino)-antraquinon-2,8-disulfónico o una mezcla de estos dos ácidos disulfónicos y se procede en lo demás en consecuencia, se
10. obtienen colorantes muy semejantes. Los polvos colorantes obtenidos, de color azul grisáceo, se disuelven en agua dando coloración azul y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración rojo rubí pura y tieñen la lana, en baño débil de ácido acético, con tonos azules de muy buenas propiedades de solidez. Comparadas con las tinturas que se
15. preparan con el colorante obtenible según el Ejemplo 1, éstas manifiestan un viso verse menos marcado.

#### EJEMPLO 5

- Si en el Ejemplo 1, en lugar del ácido 1-amino-
20. 4-(4'-acetaminofenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico, se emplea el ácido isómero 2,7-disulfónico y se procede igual



342927

en lo demás, se obtiene, en forma de polvo de color negro azulado, el colorante de reacción isómero. Este se disuelve en agua dando coloración azul intensa y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración violada. En baño débil de ácido acético, tinte la lana con tonos azules semejantes, algo más rojizos, de muy buenas propiedades de resistencia a la humedad y a la luz.

5.

Receta tintórea:

10. En un baño tintóreo que contiene, en 3000 partes de agua, 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 6 partes de ácido acético al 40%, 0,5 partes del producto de adición que se describe más abajo a base de oleilamina y óxido de etileno y 2 partes de colorante, se introducen a temperatura de 50 a 80°. 100 partes de hilo de lana para

15. bordar. Se calienta el baño durante media hora a temperatura de ebullición y luego se tinte durante una hora en ebullición. Seguidamente se enjuaga la lana y se la seca.

Preparación del producto de adición de óxido de etileno:

20. Se mezclan 100 partes de oleilamina técnica con 1 parte de sodio finamente dividido y se calienta la mezcla a 140°, después de lo cual se introduce óxido de etileno a temperatura de 135 a 140°. Tan pronto como el óxido de etileno empieza a ser absorbido rápidamente, se disminuye la temperatura de reacción hasta 120-125° y se

25. prosigue la introducción del óxido de etileno hasta que se

= 11 =

342927



han absorbido 130 partes de éste. El producto de reacción así obtenible se disuelve en agua prácticamente con limpidez.

Receta para estampación

- Se mezclan con 20 partes de urea 2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1, se disuelve la mezcla en 20 partes de agua y se deslíe la solución en 40 partes de un espesamiento de alginato sódico al 5%. Luego se añaden todavía 10 partes de una solución de carbonato sódico al 10%.
- 5.
10. Con esta pasta de estampar se estampa un tejido de algodón en una estampadora de rodillos, se seca el estampado obtenido y se le vaporiza durante 60 segundos a 140°. Luego se enjuaga a fondo en agua fría y caliente el tejido estampado y se le seca.



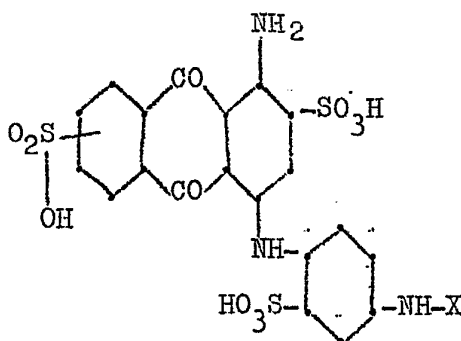
REIVINDICACIONES

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. 10184/66 del 13.7.66 y del 15.6.67 existiendo en ellas unidad de invención.

5.

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

10.



15.

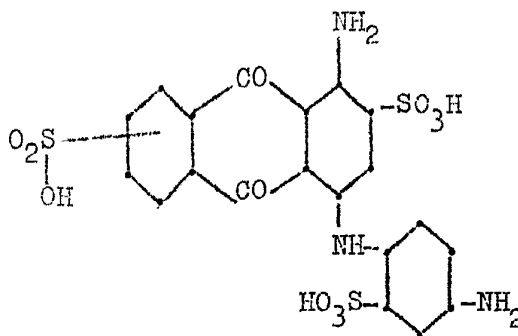
en la que

X significa un radical alquílico alifático fibroreactivo insaturado, que está ligado al puente -NH- por un grupo -CO-,



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

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por acilarse un colorante antraquinónico de la fórmula
- 5.



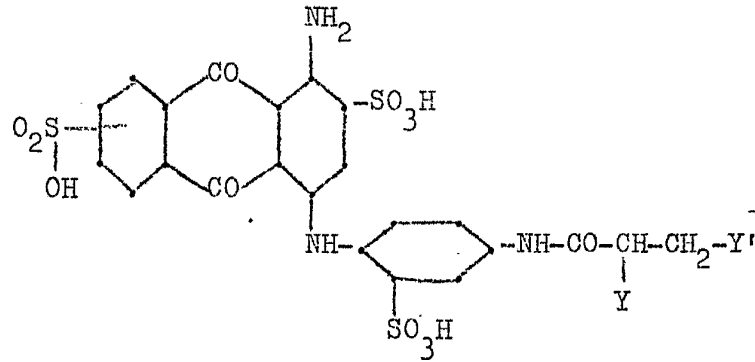
10.

15. con haluros o anhídridos de un ácido carboxílico que presenta un radical acélico alifático fibrorreactivo, de preferencia insaturado.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por tratarse con álcali un colorante antraquinónico de la fórmula
- 20.



342927



en la que

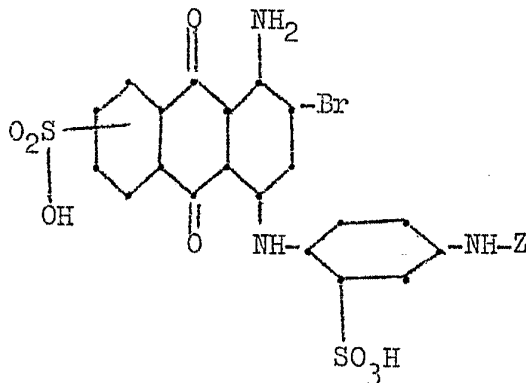
Y' significa un átomo de halógeno e

Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno,  
para desdoblarse haluro de hidrógeno.

10.

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

15.





342927

en la que

Z significa un radical monohalogenpropionílico  
o acrílico,

5. el átomo de bromo de la posición 2 por un grupo sulfónico,  
mediante tratamiento según método ordinario, por ejemplo  
con sulfito sódico.

5. Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado por emplearse, en calidad de materias de  
partida, mezclas del ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-  
10. antraquinon-2,2',5-disulfónico con el ácido 1-amino-4-(4'-  
aminofenilamino)-antraquinon-2,2',8-disulfónico o mezclas  
del ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,2',6-  
disulfónico con el ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-  
antraquinon-2,2',7-disulfónico.

15. 6. Procedimiento para la preparación de colorantes  
antraquinónicos.

Según se describe y reivindica en la presente  
memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y  
escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 12 de Julio de 1967

p.a.

**JAIMESERNA**

**JOSÉ RODRIGUEZ**