

PATENTE DE INVENCION

Case 2505/a.  
=====

344647

344647

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

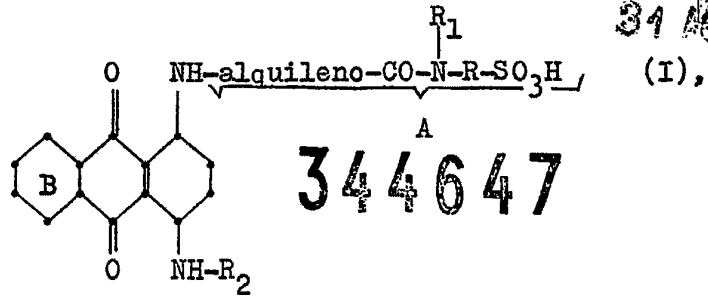
"Procedimiento para la obtención de colorantes -  
antraquinónicos".

-----

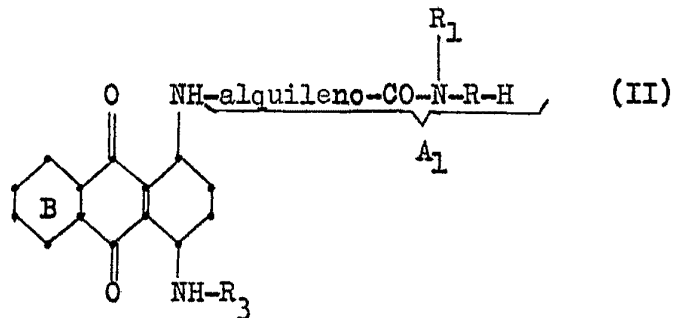
*Solicitante:* SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea,  
Suiza.

-----

La presente invención se refiere  
re a un procedimiento para la obtención de colorantes  
tes antraquinónicos, de fórmula general,



5. en la que R significa un resto arilo, en caso dado sustituido, R<sub>1</sub> significa hidrógeno o un resto alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituidos y R<sub>2</sub> significa el resto A o un resto alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituidos, "alquileno" y el anillo B pueden ser ulteriormente sustituidos. El procedimiento, objeto de la presente invención, consiste en sulfonar un compuesto de fórmula general,



10. en la que R, R<sub>1</sub> y B tienen los significados indicados más arriba y R<sub>3</sub> significa el resto A<sub>1</sub> o un resto alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituidos.

El resto alquilo o alcoxi contiene, en cada caso, de 1 a 12 y, de preferencia, de 1 a 6 átomos de carbono.

15. El resto "alquileno" puede ser de cadena lineal, ramificado o sustituido, por ejemplo

344647

31 A



- plo por un resto ciclohexilo o por un resto fenilo.
- Significa de preferencia  $-(CH_2)_n-$ , en que n significa un número de 1 a 8 y de preferencia de 1 a 6, por ejemplo  $-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,
5.  $-(CH_2)_6-$ ,  $\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{-CH}}-CH_2-$ ,  $-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{-CH}}-$ ,  $\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{-CH}}-$ ,  $\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{-CH}}-$  ó  $\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{-CH}}-CH_2-$   
 $CH_2-$ .

- El resto arilo R significa principalmente un resto fenileno; puede ser también un
10. resto naftileno o tetrahidronaftileno. Además del grupo ácido sulfónico, puede también contener otros sustituyentes, por ejemplo grupos sulfamidas, alquilenos, arilos o sulfonilos, en caso dado sustituidos, un resto alquilo o alcoxi, en caso dado sustituidos,
15. con 1 hasta 12, pero de preferencia con 1 hasta 6 - átomos de carbono. Los restos de alquilo pueden - llevar átomos de halógenos, por ejemplo, cloro, o - bromo, los grupos hidróxilos o cianógenos, por ejemplo clorometilo, cloroetilo, hidroximetilo, hidroxietilo,
20. cianoetilo, etc.; el resto arilo puede también sustituirse por átomos de halógenos, preferentemente cloro o bromo, pero también por un grupo amino, en - caso dado sustituido, o por hidroxilo, fenilo, fenoxi, ciano, nitro, etc.  $R_1$  significa hidrógeno, pero
25. también un resto alquilo, en caso dado sustituido - por ejemplo un resto metilo, etilo, propilo, clorometilo, cloroetilo, hidroximetilo, hidroxietilo, - cianoetilo o bencilo, etc. puede también significar un resto de cicloalquilo, en caso dado sustituido,
30. preferentemente un resto de ciclohexilo o un resto

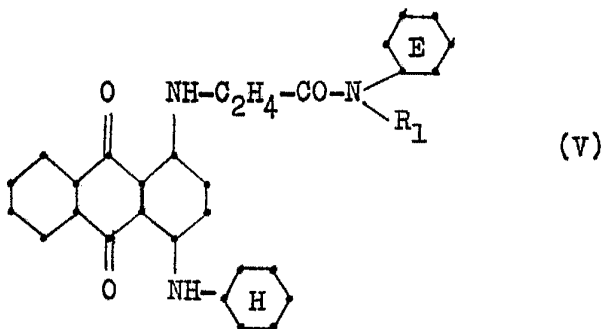


344647

alquilociclohexilo, por ejemplo metilciclohexilo.  $R_2$  puede significar el resto A o un resto alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituido, en los cuales el resto alquilo o cicloalquilo pueden tener la misma constitución del resto  $R_1$ .

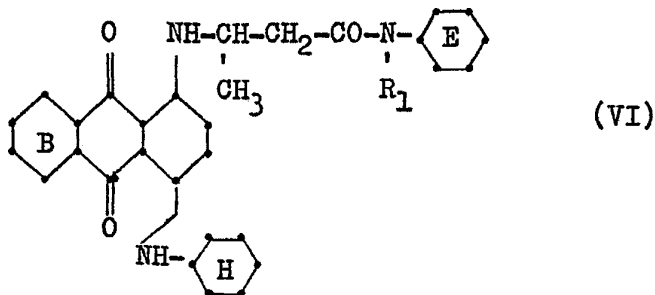
El anillo B puede sustituirse por halógenos, como por ejemplo cloro o bromo o por hidroxilo.

Se obtienen buenos colorantes sulfonando un compuesto de fórmula general,



en la que R, tiene el significado indicado anteriormente y el resto fenilo E puede ser ulteriormente sustituido.

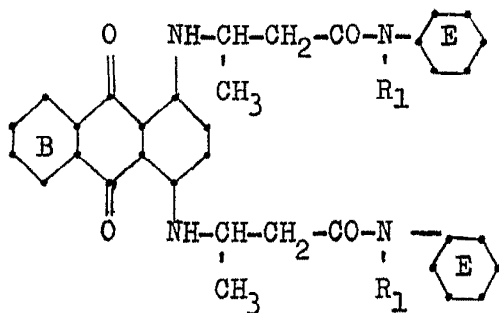
Buenos colorantes similares se obtienen sulfonando un compuesto de fórmula general,



344647



en la que R<sub>1</sub> tiene el significado indicado más arriba y el resto fenilo E puede ser ulteriormente sustituido, o sulfonando un compuesto de fórmula general,



(VII)

5. en la que R<sub>1</sub> tiene el significado indicado más arriba y el resto fenilo E puede ser ulteriormente sustituido.

10. La sulfonación se efectúa ventajosamente en ácido sulfúrico al 100% o en óleum al 5 - 10%, ó en ácido clorosulfónico, a temperaturas de 0 a 40°C, preferentemente entre 20-25°C.

15. Los nuevos colorantes sirven para el teñido, impregnado o estampado de fibras de origen animal, por ejemplo, lana o seda, fibras poliamídicas sintéticas y cuero; además, pueden teñirse fibras celulósicas, por ejemplo, rayón viscosa, rayón de cobre o fibras celulósica cortada, mezclas y/o estructuras de estas fibras.

20. Al teñir, impregnar o estampar, se puede hacer uso de los medios de humectación, igualación, espesantes u otros materiales auxiliares corrientes en la industria textil y del cuero.



Los colorantes tiñen en medio áci  
do o neutral, a temperaturas de 70 - 100°C, preferente  
mente a temperatura de ebullición. Poseen, sobre  
los sutratos indicados, un buen poder tintóreo e -  
5. igualan en forma excelente.

Los teñidos o estampados obteni-  
dos son de una excelente brillantez azul, compendi-  
da entre rojizo y verdoso, y poseen muy buenas soli-  
deces a la luz particularmente sobre lana y poliami-  
das sintéticas. Los colorantes tiñen muy bien el ny  
10. lón barrado; también las solideces al mojado, tales  
como la solidez al lavado, al batanado, al agua, al  
agua de mar, al sudor y a la cocción con sosa, así -  
como la solidez al frote y a la limpieza en seco son  
15. buenas.

Como fibras poliamídicas sintéti-  
cas pueden tomarse en consideración: los productos de  
condensación de 1,6-hexametilendiamina con áci  
dico o ácido sebácico, los productos de polimeriza-  
ción de  $\xi$ -caprolactama o los productos de polimeri-  
20. zación de  $\omega$ -ácido aminoundecanoico, así como pro-  
ductos de condensación por mezcla, por ejemplo, de -  
1,6-hexametilendiamina, ácido adípico y  $\xi$ -caprolac-  
tama. Una parte de los compuestos de fórmula (II) -  
25. pueden producirse de los correspondientes 1-amino-4-  
alquilo- ó 4-ciclohexilo-amino-antraquinonas median-  
te adición de ácidos carbónicos alifáticos no saturad  
dos, o de sus derivados funcionales, tales como: ni-  
trilos ácidos o amidas ácidas, por ejemplo, ácido -  
30. acrílico, metacrílico o ácido crotónico, o mediante

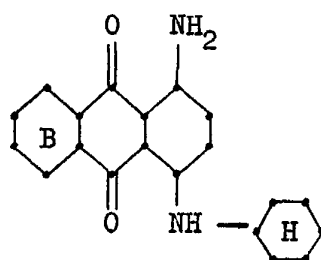


condensación con ácidos carbónicos halogenados o de sus lactonas por ejemplo ácido halobutírico, ácido halopropiólico, ácido halovalérico, ácido halocaprónico, ácido haloenántico, butirolactona, caprolactona, etc., respectivamente con el grupo l-amínico y transformados según los métodos conocidos, en el compuesto aril-amídico.

- 5.
- Otros compuestos de fórmula (II) pueden producirse haciendo reaccionar 1,4-dihidroxi-antraquinona con los correspondientes aminoácidos, - por ejemplo, con ácido amino-acético,  $\alpha$ - o ácido  $\beta$ -amino-propiónico, ácido  $\alpha$ -amino-butírico, ácido  $\alpha$ -aminoisobutírico, ácido aminovaleriánico por ejemplo, ácido  $\omega$ -aminovaleriánico, ácido aminocaproico, etc.
15. y transformados según los métodos conocidos en el compuesto aril-amídico.

Algunos compuestos de fórmula (II) no pueden ser producidos si se hace reaccionar, según los métodos conocidos, un compuesto de fórmula,

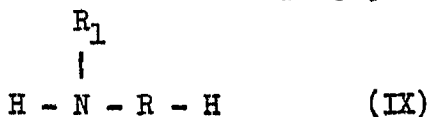
20.



(VIII)

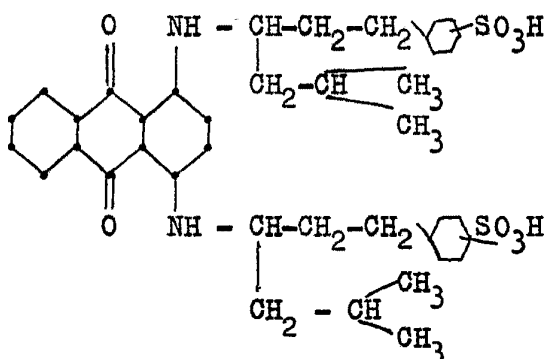
con un hidrácido y haciendo reaccionar la carboximetilamino-antraquinona obtenida o un derivado funcional de este ácido, con una arilamina de fórmula general,

344647



en la que R y R<sub>1</sub> tienen los significados anteriormente.

De la patente registrada en Estados Unidos con el número 3.247.229 se conoce el empleo del colorante de fórmula,



para teñir fibras poliamídicas.

Es sorprendente constatar que al teñir fibras poliamídicas con los colorantes de fórmula (I) éstos disponen de un mejor poder tintóreo. Las partes indicadas en los ejemplos siguientes significan partes en peso, los porcentajes porcentos - en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.

Ejemplo 1

15. A 75 partes de monohidrato de ácido sulfúrico se agregan a 14-18<sup>o</sup> 11,7 partes de 1-(fenilaminocarbonil-etilamino) 4-ciclohexilamino-antraquinona, producidos según las indicaciones de la patente francesa nº 1 470. 597.

344647



- Se agregan 8 partes de oleum débil y se agita durante 5 horas a 18-20°. El producto de reacción se vierte sobre 150 partes de agua y 50 partes de hielo, se filtra y el residuo de filtración -
5. se lava con una solución acuosa al 10% de cloruro sódico. El residuo se empasta con carbonato de litio hasta alcanzar un valor pH constante de 7,5 y se seca a 100°. El colorante tiñe fibras poliamídicas -
10. les brillantes. El teñido es sólido al mojado y posee una excelente solidez a la luz. Con materiales barrados se obtienen teñidos homogéneos.

Ejemplo 2

- A 50 partes de monohidrato de ácido sulfúrico se agregan, a 12 - 16°, 6,7 partes de -
15. 1,4-Di-(2'-fenilamin-carbonil etilamino) antraquinona, producido según las indicaciones de la patente - francesa 1.390.833. Se agregan 4 partes de óleum al 25% y se agita durante 5 horas a 20-25°.
20. El producto de reacción se vierte sobre 200 partes de hielo y 100 partes de agua, se filtra y el residuo de filtración se lava con una solución de cloruro sódico. A continuación se empasta con carbonato sódico y se seca a 100°. El colorante
25. tiñe la lana y fibras poliamídicas sintéticas en baño ligeramente ácido obteniéndose tonalidades azules brillantes tirando a rojo. El teñido sobre fibras poliamídicas sintéticas es particularmente resistente al mojado y de excelente solidez a la luz. Se
30. pueden obtener matices intensos y teñir material ba-



344647

rrado.

Ejemplo de teñido

- Se prepara un baño de teñido compues
- to de 4000 partes de agua, 4 partes de sulfato amóni
- co y 4 partes de colorante del ejemplo 1 y se calien
- ta a 40°. A esta temperatura se introducen 100 par
- tes de un tejido de fibras poliamídicas sintéticas.
- En el plazo de 30 minutos se calienta el baño a tem
- peratura de ebullición y se tiñe durante 60 minutos.
10. Después de 30 minutos se sustituye el agua que se ha evaporado y se agregan 2 partes de ácido acético gla
- cial. Después del teñido se enjuaga el tejido en frío y se seca.

- Tiñendo lana según el mismo méto
- do se obtiene un teñido con las mismas buenas propie
- dades.
- 15.

Ejemplo 3

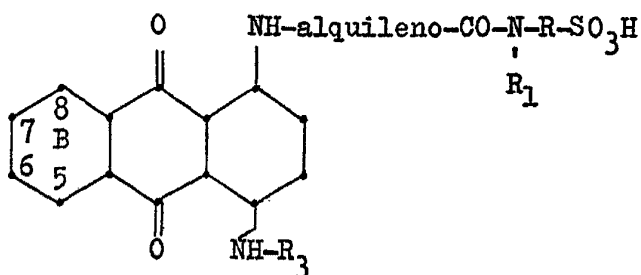
- A 80 partes de monohidrato de áci
- do sulfúrico se agregan, a 15-20° 12 partes de 1-(2'-
- carbofenilamido)- $\alpha$ -metilo-etiloamino-4-ciclohexila
- mino-antraquinona. Se añaden 8 partes de óleum dé
- bil y se agita durante 3 horas a 20°. La masa se -
- vierte sobre 150 partes de agua y 50 partes de hielo,
- se filtra y el residuo de filtración se lava con una
- solución acuosa al 5% de cloruro sódico. Este se em
- pasta con hidroxido de litio hasta obtener un valor
- pH constante de 7,5 hasta 8 y luego se seca. El co
- lorante tiñe, en baño ligeramente ácido, la lana y -
- las fibras poliamídicas sintéticas, en tonalidades -
- azules brillantes.
- 20.
- 25.
- 30.



Los teñidos son sólidos al mojado; la solidez a la luz sobre lana es buena y, sobre poliamida sintética, muy buena. Sobre material barrado de poliamida sintética se obtienen teñidos homogéneos.

5.

En las tablas a continuación se indica la estructura de otros colorantes que pueden obtenerse según las indicaciones citadas en los ejemplos 1 hasta 3. Corresponden a la fórmula,



10. en la que "alquileno", B, R, R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> poseen el significado que se indica en las tablas.

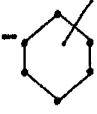
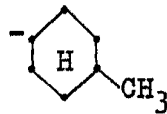

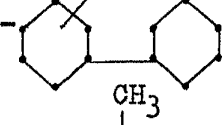
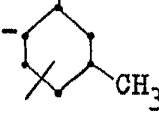



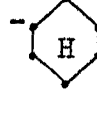
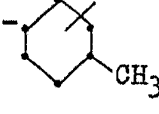
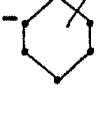
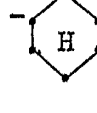
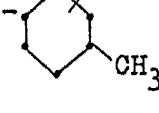
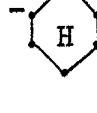


# 344647 T A B L A



Ej. N <sup>o</sup>	Posición del sustituyente en el anillo B.	"alquileno"	R	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	Tonalidad del teñido sobre poliamida sintética o algodón
4	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		azul neutro
5	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		id.
6	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		id.
7	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		id.
8	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		azul rojizo
9	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		H		azul neutro
10	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		-CH <sub>3</sub>		azul rojizo
11	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		-CH <sub>2</sub> -		azul rojizo
12	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		azul neutro
13	6,7-dicloro	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		azul verdoso

344647<sup>-13-</sup>



14	6,7-dicloro	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		azul verdoso
15	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H	-CH <sub>3</sub>	azul rojizo
16	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	id.
17	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	azul rojizo
18	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	id.
19	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	id
20	-	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{matrix}$		H		azul neutro
21	-	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{matrix}$		H	-CH <sub>3</sub>	azul rojizo
22	-	-CH <sub>2</sub> -		H		azul neutro
23	-	-CH <sub>2</sub> -		-CH <sub>3</sub>		azul neutro
24	-	-CH <sub>2</sub> -		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	azul rojizo
25	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H	$\begin{matrix} \text{Cl} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$	azul-rojo



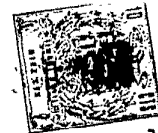
26	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		azul-rojo
27	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		azul-rojo
28	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		azul-rojo
29	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		-CH <sub>3</sub>		azul-rojo
30	-	-CH <sub>2</sub> -		H		azul-rojo
31	-	-CH <sub>2</sub> -		-CH <sub>3</sub>		azul-rojo
32	-	-CH <sub>2</sub> -		-CH <sub>3</sub>		azul-rojo
33	-	-CH <sub>2</sub> -		H		azul-neutro
34	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		azul neutro
35	5,8-dihidroxi	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		azul-verde
36	idm.			H		azul-verde
37	5-hidroxi	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		H		azul verdoso

344647 31 AGO



38	-	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		H		azul-neutro
39	-	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		H	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	azul-rojizo
40	-	$-(\text{CH}_2)_3-$		H	$-\text{CH}_3$	azul-rojizo
41	-	$-(\text{CH}_2)_5-$		H		azul-neutro
42	-	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	azul-rojizo
43	-	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		H		azul-neutro
44	-	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$		H	$\begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\   \\ -\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	azul-rojizo
45	-	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$		H		azul-neutro
46	-	$-\text{C}_2\text{H}_4-$		H		azul
47	-	$-\text{C}_2\text{H}_4-$		H		azul
48	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$		$-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	azul-neutro
49	-	idem.		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	azul-verdoso
50	-	idem.		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	azul-verdoso

# 344647



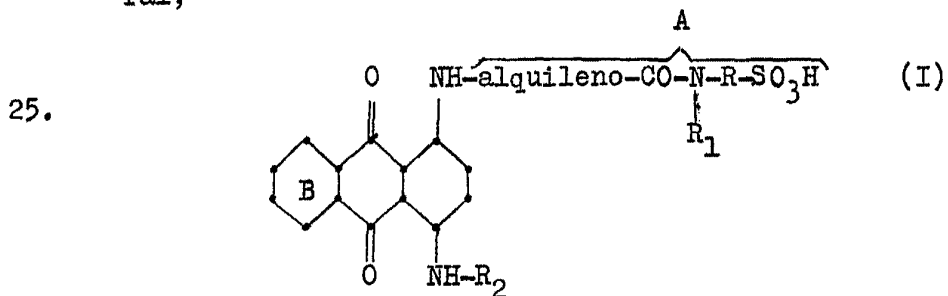
51	-	idem.		H	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$	SO <sub>3</sub> H	azul-verdoso
52	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}- \end{array}$		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}- \end{array}$	SO <sub>3</sub> H	azul-rojizo
53	-	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	idem.	H	$-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$	SO <sub>3</sub> H	azul-neutro
54	-	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	idem.	H	$-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$	SO <sub>3</sub> H	azul-neutro
55	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}- \end{array}$	idem.	-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{CH}-\text{CO}-\text{N}- \end{array}$	SO <sub>3</sub> H	azul-rojizo
56	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	idem.	H			azul-neutro
57	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$		H			azul-neutro
58	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}- \end{array}$		-CH <sub>3</sub>			azul-neutro
59	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	idem.	H	-CH <sub>3</sub>		azul-neutro
60	-	idem.	idem.		-CH <sub>3</sub>		azul-neutro

N O T A 344647 31



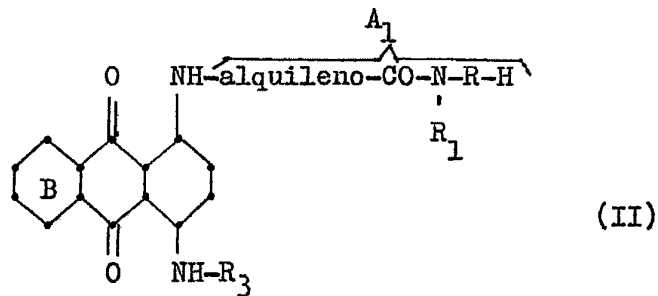
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de Patentes presentadas en Suiza, nº 12.703 de 1 de septiembre de 1.966 y adición nº 014183/66 de 30 de septiembre de 1.966 y adición 001730/67 de febrero de 1.967 y adición 014076/66 de 28 de septiembre de 1.966 y adición 000874/67 de 19 de enero de 1.967, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES ANTRAQUINONICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

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





5. en la que R significa un resto arilo, en caso dado sustituido, R<sub>1</sub> significa hidrógeno o un resto alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituidos y R<sub>2</sub> - significa el resto A o un resto alquilo cicloalquilo, en caso dado sustituidos, alquileno y el anillo B pueden ser ulteriormente sustituidos, caracterizado porque se sulfona un compuesto de fórmula general,



10. en la que R, R<sub>1</sub> y B tienen los significados indicados anteriormente y R<sub>3</sub> significa el resto A<sub>1</sub> o un resto alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituidos.

15. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo alquilo no se elige del grupo consistente en -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-,  $\begin{matrix} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y  $\begin{matrix} -\text{CH}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

3<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

344647 31



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

Madrid, 31.10.1967

SANDOZ, A.G.,

A GOMEZ ACEBO Y MODEY  
E. p. Firmado: F. Hernández Ruiz