

Cas 6018/E



345276

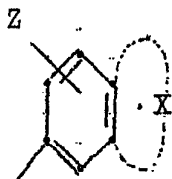
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE AN-
TRAQUINONA INSOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza
CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a 1,5-dihidroxi-an-
traquinonas nuevas y valiosas, que muestran en por lo menos
una de las dos posiciones no vecinas a los grupos hidroxí-
licos, un sustituyente heteroaromático, en especial un
5. sustituyente de la fórmula



10. en la que

BAD ORIGINAL



345276

en la que

5. X significa la cadena atómica necesaria para la formación de un anillo pentagonal o hexagonal que contiene por lo menos un heteroátomo, sobre todo un átomo de azufre o de oxígeno y

Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, en especial un átomo de cloro o de bromo.

10. Se alcanzan estos colorantes, cuando se hace reaccionar éster de ácido bórico de una 1,5-dihidroxi-4,8-dinitroantraquinona con compuestos heteroaromáticos, que contienen un anillo benzenico aromático, en especial con compuestos de la fórmula



en la que

20. X significa la cadena atómica necesaria para la formación de un anillo pentagonal o hexagonal que contiene por lo menos un heteroátomo, sobre todo un átomo de azufre o de oxígeno y

Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, en especial un átomo de cloro o de bromo,



345276

en los compuestos obtenidos se saponifican las agrupaciones de éster de ácido bórico y se reduce eventualmente los grupos nitros totalmente para formar grupos amino.

5. Los ésteres de ácido bórico de 1,5-dihidroxi-4,8-dinitroantraquininas a utilizar como materias de partida en el presente procedimiento pueden contener otros substituyentes, sobre todos átomos de halógeno, por ejemplo en posición 6 ó 7 del núcleo de 1,5-dihidroxiantraquinona,

10. Los compuestos heteroaromáticos que reaccionan con estos ésteres de ácido bórico deben contener un núcleo aromático, en especial de la serie benecónica, en el que se condensa un anillo pentagonal o hexagonal que muestra por lo menos uno y de preferencia dos a lo sumo heteroátomos. Como tales pueden entrar en consideración sobre todo 15. sus homólogos de azufre, es decir por ejemplo, los tioromanos y benzotiofenos, como por ejemplo los compuestos siguientes:

- el 2,2,3-trimetilcromano,
- 20. el 2,2,4-trimetilcromano,
- el 2,2,4-trimetil-3,4-dihidrocromano,
- el 2-metil-2,3-dihidrobenzofurano,
- el 2,3-benzo-1,4-dioxano,
- el 2,3-benzo-1,5-dioxano,
- 25. el 2,2-dimetil-3-hidrobenzofurano,

345276



el 2,5-dimetil-2,3-dihidrobenzofurano,
el 2,7-dimetil-2,3-dihidrobenzofurano,
el 2-metil-7-cloro-2,3-dihidrobenzofurano.

5. La reacción de estos compuestos con los ésteres de ácido bórico de 1,5-dihidroxi-4,8-dinitroantraquinonas se realiza de preferencia en presencia de un catalizador ácido a temperaturas que no rebasen los 30°C, de preferencia a temperaturas que se hallen a temperatura ambiente o por debajo, por ejemplo de -15 a +20°C.

10. En muchos casos se aplican ventajosamente zonas de temperatura por debajo de 0°C para configurar de modo lo más totalmente posible la sustitución arílica en posición 3 de la 1,5-dioxiantraquinona.

15. Los agentes de compensación a utilizar según el presente procedimiento son de naturaleza ácida fuerte. A causa de su economía y por las condiciones y rendimientos especialmente favorables del procedimiento se utilizan en general ácido sulfúrico de diferente concentración, de preferencia ácido sulfúrico del 85 al 98%. El agente reac-

20. cional consta junto a los componentes de partida usualmente del agente de condensación o mezclas apropiadas de los mismos con partes secundarios de ácido acético o ácido bórico. De vez en cuando pueden recomendarse como agentes reaccionales líquidos orgánicos.

25. Los colorantes de antraquinona así obtenidos pueden



345276

transformarse mediante de antraquinona así obtenidos pueden transformarse mediante tratamiento con agentes halogenantes, por ejemplo cloro y en especial bromo, en los colorantes correspondientes conteniendo halógeno, para lo cual la

5. halogenación se realiza convenientemente en agentes de dilución inorgánicos u orgánicos, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido acético, clorobenceno o nitrobenzeno. Los colorantes con ello obtenidos, contienen de preferencia de 0,25 a 1,5 átomos de halógeno por molécula de colorante.
10. Los colorantes obtenibles según la invención pueden tratarse asimismo para la introducción de radicales alquílicos eventualmente substituidos, con agentes alquilantes, hidroxialquilantes o aralquilantes, por ejemplo con bromuro etílico, cloruro etílico, clorhidrina etilónica, cloruro bencílico, además ésteres de ácido alquilsulfónico, como éster metílico del ácido p-toluensulfónico, sulfatos alquílicos, como sulfato dimetílico o sulfato dietílico, aldehidos, en especial formaldehido, óxidos de alquilenos, como óxido de etileno o epiclorhidrina, así como acrilonitrilo. En lugar de los sulfatos dialquílicos puede utilizarse con igual resultado asimismo una mezcla de un alcohol alifático, en especial metanol o etanol, con ácido sulfúrico.

La alquilación se efectúa convenientemente me-

25. diante calentamiento en un disolvente orgánico indiferente,



345276

por ejemplo hidrocarburos halogenados, como clorobenceno, o-diclorobenceno, hidrocarburos nitrados, como nitrobenceno o nitronaftalina, hidroxibencenos, como fenol o cresoles, amidas de ácido, como dimetilformamida o N-metil-pirrolidona, 5. o también sulfóxido dimetílico. En la alquilación con haluros alquílicos es conveniente la utilización de un agente ligador de ácido, por ejemplo un carbonato alcalino.

El tratamiento con agentes hidroxialquilantes se efectúa de preferencia mediante calentamiento con éster 10. de ácido clorofórmico del alcohol halogenado correspondiente, convenientemente en presencia de un agente ligador de ácido, por ejemplo un carbonato alcalino o acetato alcalino. Se utiliza de preferencia, éster de ácido 15. clorofórmico de alfa,beta-halogenoalcoholes o alfa,gamma-halogenoalcoholes alifáticos inferiores, por ejemplo de clorhidrina etilónica, 1-cloro-2-hidroxiopropano, 2-cloro-3-hidroxiopropano, 1-cloro-3-hidroxiopropano, 1-cloro-2-hidroxi- 20. butano, o 3-cloro-4-hidroxi-4-butano. Se utiliza convenientemente de 2 a 6 moles, de preferencia de 3 a 5 moles del éster de ácido clorofórmico sobre un mol de la dihidroxidiaminoantraquinona. En esta proporción de dosis se transforma de promedio un grupo hidroxialquílico.

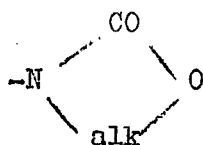
La reacción de la dihidroxidiaminoantraquinona con el éster de ácido clorofórmico se verifica según el 25. procedimiento descrito en Chemical Abstracts 51, 7018



345276

(1957) en un disolvente orgánico de alto punto de ebullición, por ejemplo clorobenceno, nitrobenzeno o piridina. Se acepta que en esta reacción reacciona por lo menos un grupo amino de la dihidroxidiaminoantraquinona bajo desdoblamiento de dos moles de hidrácido con el éster cloroalquílico del ácido clorofórmico bajo formación de un anillo heterocíclico de la fórmula

10.



15.

Mediante calentamiento del producto intermedio así obtenido con una solución acuosa de hidróxido alcalino se hidroliza el anillo y bajo desdoblamiento de anhídrido carbónico se forma la hidroxialquilaminoantraquinona correspondiente.

20.

La elaboración de los productos de alquilación obtenidos se efectúa convenientemente mediante eliminación del disolvente por destilación directa y dilución del residuo de destilación con agua, o mediante eliminación del disolvente por destilación de vapor de agua. El colorante precipitado puede separarse mediante filtración.

Las nuevas dihidroxidiaminoantraquinonas obtenidas según el procedimiento representan colorantes valiosos, que muestran un poder de extracción característico para



345276

5. fibras de poliéster, en especial fibras de tereftalato de polietileno y tificn en tonos puros desde azules hasta azul verdoso de solidez característica a la luz y a la sublimación. Los nuevos colorantes muestran además una buena reserva al algodón.

Los nuevos colorantes se utilizan para teñir, convenientemente en forma finamente dividida y tificn bajo adición de dispersantes, como jabones, lejía de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos, o una combinación de humectantes y dispersantes diferentes. En general es conveniente transformar los colorantes, antes del teñido en un preparado de color, que contenga un agente de dispersión y el colorante finamente dividido en una forma tal que al diluir el preparado de color con agua se origine una dispersión fina. Tales preparados de colorante pueden obtenerse en forma conocida, por ejemplo mediante precipitación del colorante en ácido sulfúrico y molido de la suspensión así obtenida con lejía sulfítica, eventualmente asimismo mediante molido del colorante en dispositivos de molido de alta acción en forma seca o húmeda o sin adición de dispersantes en el proceso de molido.

25. Los nuevos colorantes son apropiados gracias a su solidez a los álcalis, en especial para teñir según el llamado procedimiento de termofijación, según el cual el género a teñir se impregna a temperaturas de 60°C a lo

345276

- sumo con una dispersión acuosa del colorante, que contiene convenientemente, del 1 al 50% de urea y un espesante, en especial alginato sódico y se exprime como es usual. Se exprime convenientemente de forma que el género impregnado
5. retenga del 50 al 100% de su peso de partida en líquido de color. Para la fijación del colorante se calienta el tejido así impregnado convenientemente tras el secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente, a temperaturas de por encima los 100°C, por ejemplo entre 180 y 220°C.
10. Es de especial interés el procedimiento de termofijación antes citado para teñir tejidos mixtos de fibras de poliéster y fibras de celulosa, en especial algodón. En este caso el líquido de teñido contiene junto a los colorantes según la invención todavía colorantes apropiados para teñir algodón, en especial colorantes de tina,
15. o colorantes reactivos, es decir colorantes que, sobre la fibra de celulosa se fijan bajo formación de un enlace químico, asimismo, por ejemplo colorantes, que contienen un radical clorotriazínico o clorodiazínico. En el último
20. caso se muestra como conveniente adicionar a la solución de fulardeo un agente ligador de ácido, por ejemplo un carbonato alcalino o fosfato alcalino, borato alcalino o perborato alcalino o bien sus mezclas. En la utilización de los colorantes de tina es necesario un tratamiento del
25. tejido fulardeado según el tratamiento en caliente con



345276

una solución alcalina acuosa de un agente de reducción usual en la tintorería de tina.

5. Las tinciones obtenidas se someten convenientemente a un post-tratamiento, por ejemplo mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente exento de iones.

10. En lugar de mediante impregnación los colorantes también pueden aplicarse mediante estampación. Para este objeto se utiliza, por ejemplo una tinta de estampado, que junto con los agentes auxiliares usuales en la estampación, como humectantes y espesantes, contiene el colorante finamente disperso eventualmente en mezcla con uno de los colorantes de algodón arriba citados, eventualmente en presencia de urea y/o un agente ligador de ácido.

15. En los ejemplos siguientes las partes significan, mientras no se indique lo contrario, partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius.

EJEMPLO 1

20. 16,5 partes de 1,5-dihidroxi-4,8-dinitroantraquinona se adicionan a 370 partes de ácido sulfúrico al 98% y la mezcla se trata a continuación con 25 partes de ácido hórico, con lo cual el color cambia a violeta. Se enfría de -5 a -10° y se adiciona a gotas en el término de una



345276

hora, 21 partes de 2,2,4-trimetil-3,4-dihidrocromano, con lo cual el color cambia a azul. Se agita durante dos horas a la misma temperatura. Mediante vertido sobre una mezcla de 2.760 partes de hielo y 920 partes de agua precipita el producto. Se calienta y se deja hervir durante 15 minutos, se filtra caliente y lava hasta que el agua de lavado sale neutra.

La torta del filtro todavía húmeda se hierve durante 2 horas a reflujo con 80 partes de solución al 18% de hidrosulfuro sódico en etanol-agua, se deja enfriar, se filtra y se lava a fondo de forma que se origine un producto neutro. El producto húmedo se hierve con 200 partes en volumen de ácido clorhídrico 2n, se filtra, se lava hasta neutralidad y se seca.

Así se obtienen unas 30 partes de un colorante, que tinte las fibras de tereftalato de polietileno en tonos azules verdosos y da tinciones de muy buena solidez a la sublimación y a la luz.

Prescripción de tinte.

100 partes de material fibroso de tereftalato de polietileno se purifican previamente durante media hora en un baño, que contiene sobre 1000 partes de agua, de 1 a 2 partes de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecil-bencimidazol-disulfónico y una parte de solución acuosa concentrada de amoníaco. A continuación se lleva el material



345276

5. a un baño de teñido de 3000 partes de agua, al que se adicionan 1,5 partes de ácido acético al 80% y en el que se dispersaron 5 partes de colorante bajo adición de 4 partes del producto de adición de 5 a 8 moles de óxido de etileno sobre N-metil-mu-heptadecil-bencimidazol-sulfonato sódico. La totalidad se calienta en un recipineto de presión a 130° y se mantiene durante una hora a esta temperatura. A continuación se deja al baño a 130° (o tras enfriado a 95°), se enjuaga en frío dos veces y se seca.

10. EJEMPLO 2

15. Se toman 18 partes de 2,2,4-trimetil-3,4-cromano (obtenido mediante hidrogenación catalítica de 2,2,4-trimetil-3,4-dehidrocromano) y se procede de nuevo como en el ejemplo 1, y así se obtienen 22 partes de un colorante, que tieñe las fibras de tereftalato de polietileno en tonos azules y da tinciones de muy solidez al sublimado y a la luz.

EJEMPLO 3

20. 2,8 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1, una punta de espátula de bromuro férrico (aproximadamente 0,1 partes) y 110 partes en volumen de nitrobenzeno se calientan conjuntamente a 120° C y se agita durante 1/4 de hora.



345276

2,4 partes de bromo se introducen a gotas regularmente a esta temperatura en el término de 20 minutos y la totalidad se agita a la misma temperatura durante 5 horas. Se deja enfriar y la totalidad se somete a la destilación de vapor de agua hasta que se sale todo el nitrobenzeno, se filtra y seca. Se obtienen 3,9 partes de un colorante azul verdoso, que contiene aproximadamente el 25% de bromo y tinte fibras de tereftalato de polietileno en tonos azules, puros, de muy buena solidez a la luz y a la sublimación.

10. EJEMPLO 4:

16,5 partes de 1,5-dihidroxi-4,8-dinitroantraquinona se adicionan a 540 partes de ácido sulfúrico al 91% y la mezcla se trata a continuación con 35 partes de ácido bórico, con lo cual el color cambia a violeta. Se enfría de -5 a -10° y se adiciona en pequeñas porciones benzotifeno finamente pulverizado, hasta que el color cambia a azul. Se agita durante 2 horas a la misma temperatura. El producto precipita mediante vertido sobre una mezcla de 2760 partes de hielo y 2312 partes de agua. Se procede como en el ejemplo 1 y así se obtienen unas 20 partes de un colorante, que tinte fibras de tereftalato de polietileno en tonos azules y de tintaciones de muy buena solidez a la sublimación y a la luz.



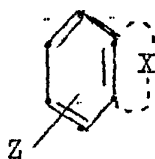
345276

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. 13688/66 del 22 de Septiembre de 1966 y

5. 9331/67 del 30 de Junio de 1967, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona insolubles en agua, caracterizado porque se hace reaccionar los ésteres de ácido bórico de 1,5-dihidroxi-4,8-dinitroantraquinonas con compuestos heteroaromáticos, en especial con compuestos de la fórmula



15. en la que

X significa la cadena atómica necesaria para formación de un anillo pentagonal o hexagonal que contiene por lo menos un heteroátomo, sobre todo un átomo de azufre o de oxígeno y



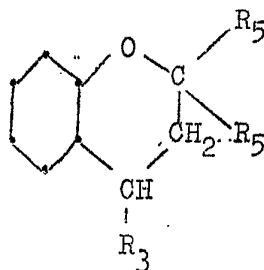
345276

Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, en especial un átomo de cloro o de bromo, en los compuestos obtenidos se saponifican las agrupaciones de éster de ácido bórico y se reduce eventualmente los grupos nitros totalmente para formar grupos amino.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como 1,5-dihidroxi-4,8-dinitroantraquinona aquella que no muestra otro sustituyente o a lo sumo átomos de halógeno en posición 6 ó 7.

10. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se parte de cromanos, benzofuranos, benzotiofenos o benzodioxanos, pero sobre todo de compuestos de la fórmula

15.



20. en la que

R_3 , R_4 y R_5 significan radicales alquílicos de peso molecular inferior.

345276



4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como agente de condensación ácido, ácido sulfúrico.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja a temperaturas entre -20° y $+20^{\circ}$.

6. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos nitro se reducen a grupos amino antes o después de la saponificación de los grupos de éster de ácido bórico mediante hidrosulfuros alcalinos.

7. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque se halogena, sobre todo se broma los productos obtenidos antes o después de la reducción de los grupos nitro.

8. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque tras la reducción de los grupos nitro, los productos obtenidos se tratan con agentes alquilantes, hidroxialquilantes o aralquilantes para la introducción de radicales alquílicos eventualmente substituidos.

9. Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona insolubles en agua.

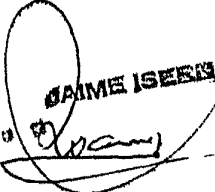


345276

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 21 Septiembre de 1967

p.a.


JAIME ISERN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ