

37 2972

CAS 6582/E

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	<u>C 09</u>
SUBCLASE	<u>B</u>

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 DISPERSION AZULES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a valiosos colorantes de dispersión azules si se calientan 1,5-dibromo-4,8- o 1,8-dibromo-4,5-diacilaminoantraquinonas con ácido sulfúrico (eventualmente, provisto de SO_3) en presencia de ácido fórmico y las 1,5-dihidroxi-4,8-diamino- o 1,8-dihidroxi-4,5-diaminoantraquinonas bromadas que se obtienen se tratan, eventualmente, con agentes alquilantes.

Las dihidroxi-diacilaminoantraquinonas que sirven de materias de partida pueden contener como ra-

372972



= 2 =

- dicales acílicos los radicales, por ejemplo, de ácidos carboxílicos aromáticos (en particular, ácidos bencen-carboxílicos) o de preferencia los radicales de ácidos monocarboxílicos alifáticos inferiores (por ejemplo,
5. del ácido fórmico, del ácido acético, del ácido propiónico o del ácido butírico). También entran en cuenta para el procedimiento de este invento las materias de partida que presentan en calidad de grupos acilamínicos grupos uretánicos. Como ejemplos cabe reseñar los com-
10. puestos siguientes:
- la 1,5-dibromo-4,8-diformilaminoantraquinona,
 - la 1,5-dibromo-4,8-diacetilaminoantraquinona,
 - la 1,5-dibromo-4,8-di-(cloroacetil)-aminoantraquinona,
 - la 1,5-dibromo-4,8-dipropionilaminoantraquinona,

15. la 1,5-dibromo-4,8-dibutirilaminoantraquinona,

 - la 1,5-dibromo-4,8-dibenzoilaminoantraquinona,
 - la 1,5-dibromo-4,8-di-(metoxicarbonilamino)-antraqui-
nona,
 - la 1,5-dibromo-4,8-di-(etoxicarbonilamino)-antraqui-
nona,

20.

 - la 1,8-dibromo-4,5-diformilaminoantraquinona,
 - la 1,8-dibromo-4,5-diacetilaminoantraquinona y
 - la 1,8-dibromo-4,5-dibenzoilaminoantraquinona.
- Asimismo pueden emplearse como materias de
25. partida mezclas de 1,5-dibromo-4,8-diacilaminoantraqui-

372972

= 3 =



nonas y 1,8-dibromo-4,5-diacilaminoantraquinonas.

- Las dibromodiacilamino-antraquinonas se obtienen con ventaja por bromación de las respectivas diacilaminoantraquinonas en presencia de agua, por el procedimiento de la patente francesa 1 574 809 (Case 6174).

10. Por 1 parte de la dibromodiacilaminoantraquinona se emplean de conveniencia a lo menos 5 partes de ácido sulfúrico y a lo menos 0,1 partes de ácido bórico. Se obtienen resultados particularmente buenos con el empleo de ácido sulfúrico que contenga hasta el 40 % de SO_3 . La temperatura de reacción se halla convenientemente entre 40 y 200° C, y en particular entre 100 y 180°C.

15. Para la elaboración final, puede verterse la mezcla de reacción en agua helada, con lo cual el colorante se precipita y puede ser separado por filtración.

20. Los colorantes obtenidos constituyen mezclas que contienen por término medio alrededor de 0,5 a 1,5 átomos de bromo en la molécula. Carecen de grupos de ácido sulfónico y tienen excelente poder de prensión y óptima estructuración para las fibras hidrófobas, por ejemplo las de acetato de celulosa, poliamidas y, en particular, poliésteres. Según la naturaleza del radical acílico en las materias de partida que se empleen, se ob-

25.





tienen tinturas de azul puro hasta azul rojizo, de muy buena solidez a la luz. Estos colorantes manifiestan también buena reserva para la lana. Una parte de los colorantes obtenibles según este invento se presta asi-

5. mismo admirablemente para la impresión por transferencia.

Los colorantes obtenidos pueden tratarse todavía con agentes alquilantes. La alquilación puede lograrse de manera sumamente sencilla por calentamiento de la dihidroxidiaminoantraquinona bromada con formaldehido,

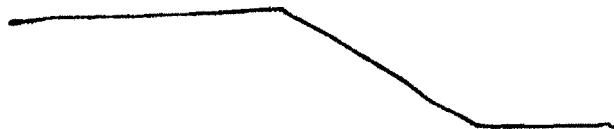
10. un agente desprendedor de formaldehido o un alcohol alifático (por ejemplo, etanol, o en particular, metanol) en ácido sulfúrico concentrado. Se actúa convenientemente a temperaturas entre 100 y 150°C.

Al mismo tiempo pueden emplearse también

15. otros agentes de alquilación usuales; por ejemplo, haluros de alquilo (como el cloruro de metilo, el bromuro de metilo, el yoduro de metilo, el cloruro de etilo o el bromuro de etilo), ésteres alquílicos de ácido sulfúrico o de ácidos sulfónicos aromáticos (por ejemplo, el sulfato de dimetilo, el sulfato de dietilo y los ésteres metílico, etílico, propílico o butílico de ácido p-toluensulfónico) y el fluoruro fórmico de trimetiloxonio.

Asimismo entran en cuenta agentes que pueden introducir un grupo alquílico substituido; por ejemplo,

25. el cloruro de bencilo, el acrilonitrilo o el éster cloro-

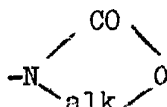


372972



alquílico de ácido clorofórmico; estos últimos pueden formar con el grupo amínico un anillo heterocíclico de la fórmula

5.



Por calentamiento del producto intermediario así obtenido con una solución acuosa de hidróxido alcalino, se hidroliza el anillo y, con desprendimiento de anhídrido carbónico, se forma la respectiva hidroxialquilaminoantraquinona.

10.

La reacción de los haluros de alquilo, los ésteres de ácido sulfúrico y de ácido sulfónico y los ésteres alquílicos de ácido clorofórmico se realiza convenientemente en un disolvente orgánico inerte; por ejemplo, hidrocarburos (como el benceno, el tolueno o el xileno), hidrocarburos halogenados (como el tetracloruro de carbono, el tetracloroetano, el clorobenceno o el o-diclorobenceno) o hidrocarburos nitrados (como el nitrobenceno).

15.

20.

Dado que en la hidrólisis de 1-bromo-4-acilaminoantraquinonas con ácido sulfúrico se llega a una 1-hidroxi-4-aminoantraquinona sin bromo (véase la patente francesa 1 574 809, Case 6174), es sorprendente que con la hidrólisis de las dibromo-diacilaminoantraquinonas se obtengan dihidroxidiaminoantraquinonas

25.





- bromadas, las cuales hasta ahora únicamente eran asequi-
bles por bromación de las dihidroxidiaminoantraquinonas,
que son caras, o por hidrólisis de tri- o tetra-bromo-
diaminoantraquinonas, en cuyo caso los colorantes ob-
tenibles por el procedimiento últimamente citado presen-
tan reserva insuficiente para la lana.
- 5.

- También es sorprendente el buen resultado del procedimiento de este invento si se compara con la patente francesa 798.041. En ésta se afirma, por ejemplo,
que las antraquinonas provistas de grupos acetilamí-
nicos se convierten, al ser calentadas con óleum al 20 %, en las respectivas antrapiridonas.
- 10.

- En los ejemplos que siguen, las partes significan, mientras no se advierta otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.
- 15.

EJEMPLO 1

- A 100° y agitando, se disuelven 19,6 partes de ácido bórico en 492 partes de óleum al 8,5 %. Se enfría la solución hasta 70° y se introducen en ella 40 partes de 1,5-dibromo-4,8-diacetilaminoantraquinona. En el curso de una hora se aumenta la temperatura hasta 135-140° y se agita por 20 horas. Después del enfriamiento,
- 20.



372972



= 7 =

se vierte la solución en 3000 partes de agua helada, se separa por filtración el colorante que se ha precipitado, se le lava primeramente con agua y luego con amoníaco acuoso y se le seca. Se obtienen 19 partes de un

5. colorante azul, que contiene 19 % de bromo y que, después de convertido en una dispersión acuosa, tiñe las fibras de tereftalato de polietileno con matices de un azul puro vivos y sólidos a la luz.

Si se reemplaza la 1,5-dibromo-4,8-diacetil-

10. -aminoantraquinona por la misma cantidad de 1,5-dibromo-4,8-dibenzoilaminoantraquinona, se llega a un colorante con un contenido de bromo del 29%, que tiñe con matices azules algo más rojizos, pero igualmente vivos y sólidos.

Si se trata de la misma manera 1,8-dibromo-

15. 4,5-dibenzoilaminoantraquinona, se obtiene un colorante azul sólido con un contenido de bromo del 21 %. Este colorante se presta particularmente para la estampación por transferencia sobre tejidos de poliéster.

Con el mismo tratamiento que la 1,5-dibromo-

20. mo-4,8-di-(etoxicarbonilamino)-antraquinona se obtiene un colorante azul fuertemente rojizo, con un contenido de bromo del 28%.





372972

EJEMPLO 2

- Agitando, se introducen y se disuelven en 100 partes de óleum al 20% 7 partes de 1,5-dibromo-4,8-diacetilaminoantraquinona, Se añaden luego 5 partes de ácido bórico, con lo cual la temperatura sube hasta 70°. Se calienta hasta 150-160° y se agita por 4 horas, durante las cuales se desprende bromo. Después del enfriamiento se vierte la mezcla reaccional en una mezcla de 500 partes de agua helada, se separa por filtración el colorante precipitado y se le lava con agua y con solución acuosa diluida de amoníaco y, por último, hasta neutralidad. Después de secar, se obtienen 4,9 partes de un colorante azul con un contenido de bromo de 22,8 %. En dispersión acuosa, este colorante tiñe las fibras de tereftalato de polietileno, de acetato de celulosa y de poliamida con matices azules puros, de muy buena solidez a la luz y a la termofijación.
- 5.
- 10.
- 15.

- Si en lugar de 1,5-dibromo-4,8-diacetilaminoantraquinona se emplea la misma cantidad de 1,5-dibromo-4,8-di-(etoxicarbonilamino)-antraquinona, se origina un colorante azul más rojizo, con un contenido de bromo de 26,6 % y propiedades tintóreas semejantes.
- 20.

- Se obtiene un colorante que tiñe con tonos semejantes las fibras artificiales mencionadas, si se hacen reaccionar 10 partes de 1,5-dibromo-4,8-dibenzoil-
- 25.

372972

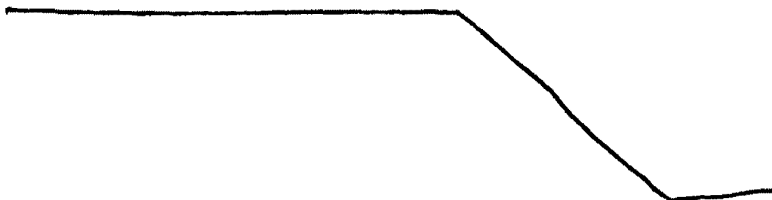
= 9 =



aminoantraquinona. El colorante contiene 24,2 % de bromo.

La 1,5-dibromo-4,8-dibenzoilaminoantraquinona puede prepararse así:

- Se combina con una solución de 2,5 partes
5. de bromato sódico en 30 partes de agua una mezcla de 20 partes de 1,5-dibenzoilaminoantraquinona, 48 partes de nitrobenzono, 0,5 partes de yodo y 43 partes de bromo y luego se agita durante 20 horas a temperatura de 60 a 65° y en recipiente cerrado. La 1,5-dibromo-4,8-dibenzoilaminó-antraquinona que cristaliza uniformemente
10. en agujas amarillas se separa a 15° por filtración, se lava con etanol y agua y se seca. El contenido de bromo asciende a 26,2 % y el punto de fusión se halla por encima de 340° (sin corregir). El rendimiento asciende al 93% de la teoría.
15. Si en el párrafo anterior se reemplaza la 1,5-dibenzoilamino-antraquinona por el isómero 1,8, se obtiene la 4,5-dibromo-1,8-dibenzoilamino-antraquinona, de punto de fusión superior a 340° (sin corregir).
20. De manera semejante pueden prepararse la 1,5-dibromo-4,8-dipropionilamino-antraquinona, con un contenido de bromo de 30,82 % y un punto de fusión superior a 340° (sin corregir), y la 1,8-dibromo-4,5-diacetilamino-antraquinona, con un contenido de bromo de
25. 33% y un punto de fusión de 324° (sin corregir).



EJEMPLO 3

- En una solución de 4,9 partes de ácido bórico en 123 partes de monohidrato se introducen a temperatura de 60 a 65°, agitando y en el curso de una hora
5. 10 partes de 1,5-dibromo-4,8-diacetilamino-antraquinona y luego, sin proseguir la agitación, se aumenta gradualmente la temperatura hasta 135-140° y se la mantiene a este nivel durante tres horas. Se vierte a continuación la mezcla reaccional en hielo y agua y el colorante obtenido en forma de precipitado azul se elabora de la
10. manera que se ha indicado en el Ejemplo 1. Se obtienen 7,5 partes de 1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantraquinona, que contiene 26% de bromo. Este colorante tiñe las fibras de tereftalato de polietileno con matices azules sólidos
15. a la luz.

EJEMPLO 4

- En una solución de 4,9 partes de ácido bórico en 123 partes de óleum al 10 % se introducen, a temperatura de 135 a 140° y en el curso
20. de 45 minutos, 6,5 partes de 1,8-diacetilamino-4,5-dibromo-antraquinona. Se prosigue agitando por 4 horas todavía a esta temperatura y luego se vierte cautelosa-


372972

= 11 =



- mente la mezcla reaccional en hielo y se elabora según las indicaciones del Ejemplo 1 al colorante precipitado. Se obtienen 4,5 partes de 1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantraquinona, que contiene 19 % de bromo. Este colorante, en dispersión acuosa, tiñe las fibras de acetato, de poliamida y de tereftalato de polietileno con matices azules sólidos a la luz.
- 5.

EJEMPLO 5

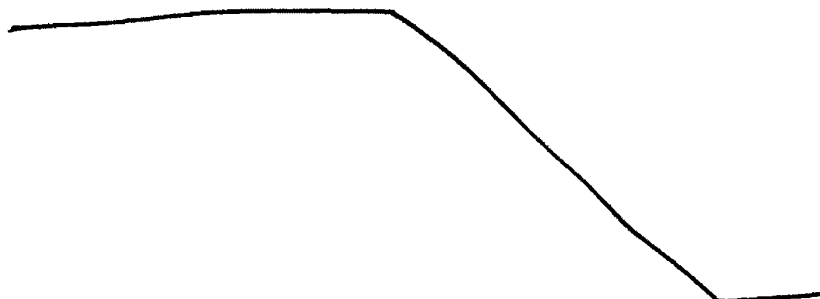
- En una solución, calentada a temperatura de
10. 60 a 65°, de 4,9 partes de ácido bórico en 123 partes de óleum al 10 % se introduce y se disuelve, agitando y en el curso de una hora, una mezcla isomérica de 4 partes de 1,8-dibromo-4,5-diacetilamino-antraquinona y 6 partes de 1,5-dibromo-4,8-diacetilamino-antraquinona.
15. Sin proseguir la agitación, se calienta despacio la solución a temperatura de 135-140°, se la mantiene a este nivel por tres horas todavía y luego se la vierte en una mezcla de hielo y agua. Después de la elaboración final del precipitado azul, se obtienen 7,5 partes de colorante con
20. un contenido de bromo de 26 %. Este colorante tiñe las fibras de tereftalato de polietileno con tonos azules sólidos a la luz.
- 



- Si en el párrafo anterior se reemplaza la mezcla isomérica empleada por 10,6 partes de 1,5-dibromo-4,8-dipropionilamino-antraquinona, se obtienen 6,8 partes de un colorante con un contenido de bromo del 21 %, que tiñe las fibras de poliéster con tonos azules puros y sólidos.
- 5.

EJEMPLO 6

- Se agita a temperatura de 55 a 60°, durante 4 horas, una mezcla de 7 partes del colorante obtenido según el primer párrafo del Ejemplo 1, 1000 partes de monohidrato y 8,5 partes de paraformaldehído y luego se la vierte en agua fría. Se separa por filtración el precipitado resultante, se le lava hasta neutralidad y se le seca. Se obtienen 99 partes de un colorante con un contenido de bromo de 21%, el cual, en dispersión acuosa, tiñe las fibras de tereftalato de polietileno con matices azules puros, sólidos a la luz, que en iluminación artificial muestran un viraje deseado hacia matices más verdes.
- 10.
- 15.





EJEMPLO 7

- En una solución, preparada a temperatura de 5 a 10°, de 105 partes de monohidrato y 17,9 partes de metanol se introducen agitando 10 partes del colorante según el primer párrafo del Ejemplo 1. Se aumenta la temperatura hasta 150° en el curso de 5 horas, se agita la mezcla reaccional a esta temperatura por 6 horas todavía y luego se la vierte en 800 partes de agua helada. Se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava hasta neutralidad y se le seca.
5. Se obtienen 9,4 partes de un colorante metilado, que tinte las fibras de poliéster con matices azules mucho más verdosos que los del colorante de partida.
- 10.

Prescripción tintórea:

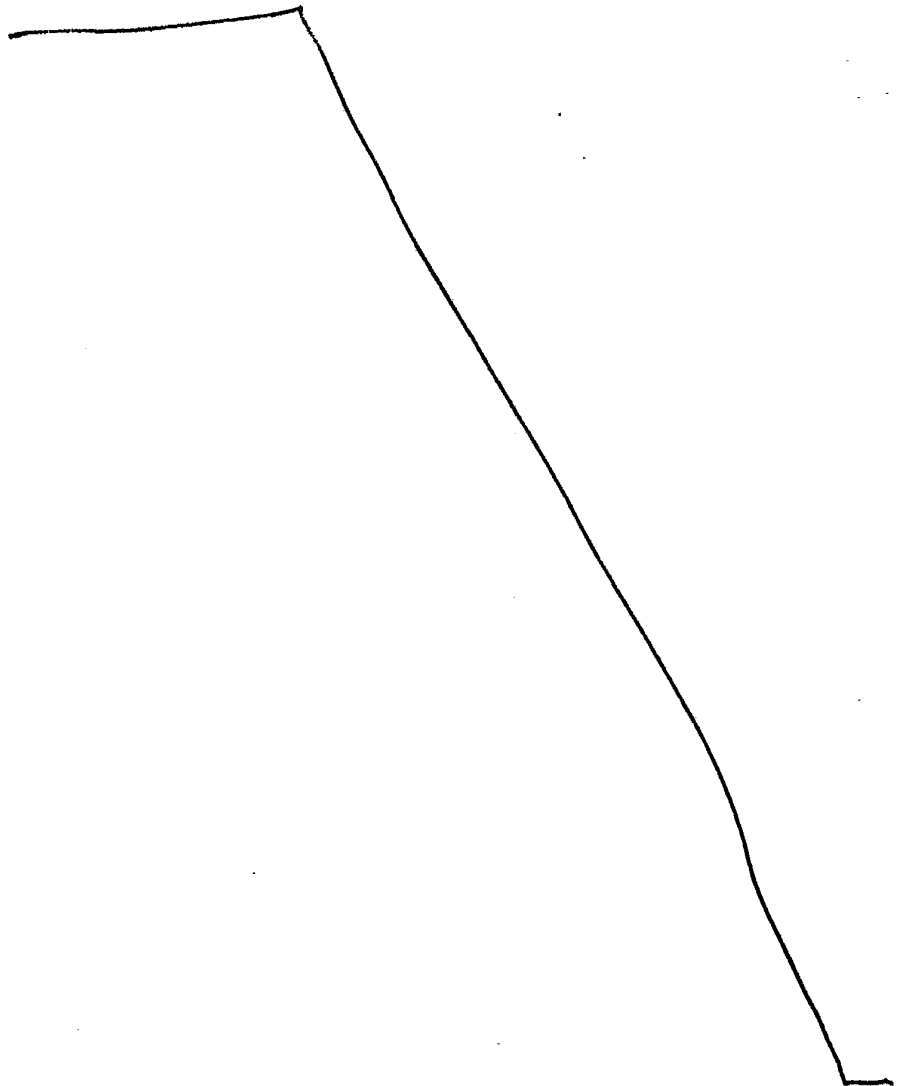
15. Se muelo en húmedo 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 1, primer párrafo, con 2 partes de una solución acuosa al 50 % de lejía residual de celulosa sulfítica y se seca.
20. Se agita este preparado colorante con 40 partes de una solución acuosa al 10% de un producto de condensación a base de alcohol octadecílico y 20 moles de óxido de etileno y se añaden 4 partes de una solución de ácido acético al 40 %. De esta preparación se hace

372972



por dilución con agua, un baño tintóreo de 4000 partes.

5. Se introducen en este baño, a 50°, 100 partes de un tejido limpio de fibra de poliéster, se aumenta la temperatura en media hora hasta 120-130° y se tiñe a esta temperatura y en recipiente cerrado durante una hora. A continuación se aclara bien. Se obtiene una tintura azul pura, de excelente solidez a la luz.





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. 16.181/68 del 30.10.68 y

5. 13.828/69 del 12.9.69.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de dispersión azules, caracterizado por calentarse 1,5-dibromo-4,8- o 1,8-dibromo-4,5-diacilaminoantraquinonas con ácido sulfúrico (eventualmente, provisto de SO_3) en presencia de ácido bórico y tratarse eventualmente con agentes alquilantes las 1,5-dihidroxi-4,8-diamino- o 1,8-dihidroxi-1,5-diamino-antraquinonas bromadas que se obtienen.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de dibromodiacilaminoantraquinonas cuyo radical acílico se deriva de un ácido monocarboxílico alifático inferior.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por partirse de dibromodiacilaminoantraquinonas cuyo radical acílico se deriva de un ácido carboxílico alifático que contiene de 2 a 6 átomos de carbono.

372972



4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse un ácido sulfúrico que contiene el 40% de SO_3 .

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por calentarse con formaldehído, un agente desprendedor de formaldehído o un alcohol alifático inferior, en ácido sulfúrico, las diaminoantraquinonas bromadas que se obtienen.

6. Procedimiento para la preparación de colorantes de dispersión azules.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de Octubre de 1969.

p.a.

JUANES ISERIN

D. D.

JOSÉ RODRIGUEZ