

441974

3.^A COPIA

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: Le A 15898-Sp.

Int. Cl.²: C09B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES ANTRAQUINONICOS.

=====
-7 DIC. 1970

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====
La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de colorantes de α, α' -diamino- α, α' -dihidroxi-antraquinona clorados, insolubles en agua.

Las diaminodihidroantraquinonas halogenadas son, como es sabido, valiosos colorantes de dispersión que tienen los materiales de fibras sintéticos, especialmente las fibras de poliéster en fuertes tonalidades azules con excelentes solideces.

El método mas usual para la obtención de estos tipos de colorantes consiste en hidrogenar, por ejemplo, clorar, las correspondientes diaminodihidroantraquinonas, por ejemplo, 1,5-diamino-4,8-dihidroxi- ó 4,5-diamino-1,8-dihidroantraquina (véase por ejemplo, la patente alemana 1 029 506, que corresponde a la patente US 2 990 413).

Este procedimiento, en si acreditado, tiene sin embargo la desventaja de que las diaminodihidroantraquinonas que sirven como productos de partida, se obtienen a partir de dicloroantraquinonas solo mediante una vía de síntesis de como mínimo 4 etapas, esto es una via relativamente costosa.

Para ello se procede, por ejemplo, alcoxilando o bien fenoxilando primeramente la 1,5- ó 1,8-dicloroantraquinona, nitrando el producto de reacción, hidrolizando el producto de nitración y finalmente reduciendo (véase BIOS Final Report 1493, pág. 8).

Se ha descubierto ahora que las diaminodihidroantraquinonas cloradas se obtienen en forma sencilla si 2,8-dicloro-1,5-dinitroantraquinona y/o 2,5-dicloro-1,8-dinitroantraquinona se calienta con azufre en ácido sulfúrico concentrado con un máximo contenido en SO_3 de un 2% , en caso dado en presencia de ácido bórico, y los compuestos obtenidos se halogenan ulteriormente o bien se alquilizan en caso dado, preferentemente en el mismo preparado de reac-

ción.

Los productos de partida para el procedimiento de la presente invención se pueden obtener en forma en si conocida (véase por ejemplo, patente alemana 137 782) por nitración de 1,6- y/o 1,7-dicloro-antraquinona en ácido nítrico concentrado ó con ácido mixto en ácido sulfúrico concentrado o oleum a temperaturas de 0 - 100°, preferentemente 20 - 50°. Si en la nitración se parte de de una mezcla de 1,6- y 1,7-dicloroantraquinona se puede efectuar bajo condiciones de reacción adecuadas también una separación de los dos isómeros, ya que la 2,8-dicloro-1,5-dinitro-antraquinona es de mas difícil solubilidad.

Otra ventaja del procedimiento de la presente invención consiste por lo tanto en que se parte de 1,6- y/o 1,7-derivados de la antraquinona para los que hasta ahora no se tenía industrialmente aplicación alguna, pero que forzosamente se obtienen en la síntesis de los derivados de 1,5- y 1,8-antraquinona.

La 1,6- y 1,7-dicloroantraquinona se obtiene convenientemente por tratamiento según Fischer (vease Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4a edición, tomo 7, pág. 589) de los preparados de disulfuración de antraquinona y separación a continuación de la mezcla de cloroantraquinona obtenida. Especialmente ventajosa es la obtención de las dicloroantraquinonas aquí necesarias por tratamiento según Fischer de las aguas residuales que se obtienen en la desulfuración industrial de la antraquinona catalizada por mercurio.

Estos nuevos métodos para la obtención de cloroantraquinonas no son sin embargo el objeto de la presente

invención.

La reacción de 2,8-dicloro-1,5-dinitroantraquinona y/o 2,5-dicloro-1,8-dinitroantraquinona se efectúa ventajosamente en presencia de ácido bórico en ácido sulfúrico concentrado con un contenido máximo en SO_3 de un 20 % a temperaturas de 70 a 170°.

Por 1 mol de compuesto dinitro se emplean por lo general 1 - 6 moles de polvo de azufre, preferentemente 3 - 4 moles de polvo de azufre. El tiempo de reacción oscila de a 1 - 10 horas. En la reacción se pueden volver a presentar una parte del cloro disociado en la posición α de nuevo en la posición β .

Una ulterior halogenación se puede realizar en disolventes adecuados. Convenientemente se efectúa sin embargo en el mismo preparado de reacción como la reacción con azufre en ácido sulfúrico, esto es, sin aislamiento intermedio. Como agente de halogenación entran en consideración cloro, cloruro sulfurílico, ácido clorosulfónico y ante todo bromo. Las temperaturas de halogenación se encuentran entre 10 y 100°, preferentemente entre 50 y 80°. Preferentemente se preparan colorantes que contienen 1 - 2,5 átomos de halógeno en la molécula. La alquilación se puede realizar con los agentes de alquilación usuales, tales como alcoholes, sulfatos alquílicos, haluros alquílicos ó ésteres alquílicos de ácidos arilsulfónicos, en disolventes inertes. Preferentemente se emplea metanol en ácido sulfúrico a 80 - 180°C.

Los compuestos obtenidos según el procedimiento de la presente invención son excelentemente adecuados para teñir materiales de fibras sintéticas, especialmente de fibras de poliéster, poliamida y fibras de triacetato de ce-

lulosa que, según los procedimientos de teñido usuales se tiñen en tonalidades azules claras con buenas solideces generales.

Además, los productos del procedimiento se pueden emplear también como productos intermedios para la obtención de colorantes, haciéndolos reacción, por ejemplo, en forma conocida con agentes de acilación (Publicación alemana DOS 1 928 131 = patente británica 1 275 337), con glicoles o tioalcoholes (Publicación alemana 1 644 516 = patente británica 1 140 153) ó con sulfinatos (Publicación alemana DOS 1 644 578 = patente británica 1 053 455).

El procedimiento de la presente invención se explica con mas detalle a base de los ejemplos siguientes donde las partes en general significan partes en peso.

Ejemplo 1

20 partes de una mezcla de partes aproximadamente iguales de 2,8-dicloro-1,5-dinitro- y 2,5-dicloro-1,8-dinitro-antraquinona y 6 partes de azufre se introducen en una solución de 10 partes de ácido bórico en 200 partes de oleum al 5 %. La mezcla de reacción se agita durante 4 - 6 horas a 150° hasta que una mezcla tomada de vez en cuando y elaborada en la forma usual en el cromatograma ya no muestre variación alguna. Después de enfriar a temperatura ambiente se vierte la mezcla de reacción en unas 2000 partes de agua, se separa por filtración, se lava neutro y se seca. Se obtienen 16 partes de un colorante con un 11,6 % de cloro que, esencialmente, se compone de 3-cloro-4,8-diamino-1,5-dihidroxi- y 3-cloro-4,5-diamino-1,8-dihidroxi-antraquinona.

Según el procedimiento de teñido usual con és-

5 l se hacen reaccionar como allí descrito. Antes de verter en agua se le agregan a la mezcla de reacción a 25°C 20 partes de metanol, se agita aún durante 10 horas a 120°C y se elabora como en el ejemplo 1. Se obtienen 16 partes de un colorante que suministra teñidos azules mas tirando a verde que el colorante según el ejemplo 1.

Ejemplo 5

10 20 partes de la mezcla empleada en el ejemplo 2 se hacen reacción como allí descrito con azufre y se bromiza. Antes de verter en agua se le agregan a la mezcla de reacción a 25°C 20 partes de metanol, se agita aún durante 15 horas a 100°C y se elabora como en el ejemplo 2. Se obtienen 20 partes de un colorante que suministra teñidos azules algo mas tirando a verde que el colorante según el ejemplo 2.

15 Ejemplo 6

20 10 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 se disuelven en 50 partes de monohidrato de ácido sulfúrico. Después de agregarle 10 partes de metanol se calienta durante 2 horas a 150°C y se sigue agitando aún durante dos horas a 150°C. Después de enfriar se vierte la mezcla de reacción en 500 partes de agua, se separa por filtración, se lava neutro y se seca. Se obtienen 10 partes de un colorante que sobre fibras de poliéster suministra teñidos azules tirando a verde.

25 Ejemplo 7

20 partes de 2,8-dicloro-1,5-dinitro-antraquinona y 5 partes de azufre se introducen en una solución de

10 partes de ácido bórico en 200 partes de oleum al 10 %. La mezcla de reacción se agita a 120° hasta que una muestra elaborada ya no presente variación alguna. Después de la elaboración como en el ejemplo 1 se obtienen 16 partes de un colorante con un 11,8% de cloro que esencialmente se compone de 3-cloro-4,8-diamino-1,5-dihidroxi-antraquinona.

Ejemplo 8

20 partes de 2,5-dicloro-1,8-dinitro-antraquinona y 6 partes de azufre se introducen en una solución de 10 partes de ácido bórico en 300 partes de monohidrato de ácido sulfúrico. La mezcla de reacción se agita a 160° hasta que en una muestra elaborada ya no se aprecia ninguna variación. Después de la elaboración como en el ejemplo 1 se obtienen 16 partes de un colorante con un 11,9 % de cloro que esencialmente se compone de 3-cloro-4,5-diamino-1,8-dihidroxi-antraquinona.

- N O T A -

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 una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 23 de octubre de 1.974, bajo el número P 24 50 287.2, 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 PREPARAR COLORANTES ANTRAQUINONICOS; caracteri

zándose por lo siguiente:

5 1^a.- Procedimiento para preparar colorantes antraquinónicos, es especial α, α' -diamino- α, α' -dihidroxi-antraquinonas cloradas, caracterizado porque 2,8-dicloro-1,5-dinitro-antraquinona y/o 2,5-dicloro-1,8-dinitro-antraquinona se calienta con azufre en ácido sulfúrico concentrado con un contenido máximo en SO_3 de un 20 %, en caso dado en presencia de ácido bórico, y el compuesto obtenido en caso dado se halogena ulteriormente y/o se alquila, preferentemente en el mismo preparado de reacción.

10 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a 70 hasta 170°C.

15 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la halogenación ulterior en caso dado a realizar, se introducen 0,5 a 1,5 átomos de halógeno por molécula de compuesto antraquinónico.

20 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alquilación de los productos de reacción, en caso dado a realizar, se efectúa con metanol/ácido sulfúrico a 80 - 180°C.

5^a.- Procedimiento para preparar colorantes antraquinónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 9 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

22 OCT. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y HODEI

Firmados L. Gomez Acebo y Hodei

