

33 0344



606

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
d e

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

formulada el dia 18 de Agosto del 1966, con el nº 330.344

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD., entidad japonesa, establecida en 15, Kitahama-5-Chome, Higashi-ku, Osaka, Japón,

por:

"MEJORAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES QUE  
CONSISTEN EN UN COMPUESTO DE QUINONADIHALOIMIDA "

-----  
El presente invento se refiere a una composición estabilizada de compuestos de quinonadihaloimida.

Es bien conocido que los compuestos de quinonadihaloimida son útiles para teñir fibras hidrófobas o  
5 productos moldeados de resinas sintéticas, tales como poliiolefinas. Sin embargo, este compuesto es inestable y tiene tendencia a descomponerse durante la producción, el almacenamiento y el teñido, particularmente en presencia de agua.



Además, el compuesto tiene las propiedades de que se descompone vigorosamente a una temperatura superior a 120°C en el estado refinado, y tiene toxicidad para la piel; por ejemplo produce erupciones.

5 Los actuales inventores han descubierto que la estabilidad de los compuestos de quinonadihaloimida es mejorada apreciablemente por la presencia de un agente tamponador, tal como fosfatos de metal alcalino y acetatos de metal alcalino, que mantiene el valor del pH de una solución entre 5 y 8.

10 Un objeto del presente invento es crear un método para estabilizar compuestos de quinonadihaloimida. Otro objeto es crear una composición estabilizada de compuestos de quinonadihaloimida en forma, por ejemplo, de pasta, gránulos, polvo seco o suspensión. Otro objeto es crear un procedimiento para producir dichas composiciones. Nuevos objetos resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

20 Con el fin de lograr estos objetos, el presente invento crea una composición que consiste en un compuesto de quinonadihaloimida de fórmula



25 en la que X representa un átomo de halógeno elegido entre cloro y bromo y el núcleo A puede estar sustituido por metilo, metoxi o un átomo de halógeno elegido entre cloro y bromo, y al menos un agente tamponador elegido entre fosfatos de metal alcalino y acetatos de metal alcalino, que



mantiene el valor del pH de una solución acuosa entre 5 y 8, conteniendo dicha composición, si se requiere, un agente dispersante, y un agente inerte, y estando dicha composición en forma de pasta, gránulos, polvo seco ó suspensión.

5 El compuesto de quinonadihaloimida se obtiene fácilmente por métodos conocidos por ejemplo oxidando el correspondiente compuesto de para-fenilenediamina con hipoclorito de sodio o hipoclorito de calcio.

10 El compuesto de quinonadihaloimida empleado en el presente invento incluye, por ejemplo, 1,4 benzoquinona-dicloroimida, 1,4-benzoquinona-dibromoimida, y derivados sustituidos por 2-metil-, 2-metoxi-, 2-cloro-, 2-bromo-, 2,5-dimetil-, 2,5-dicloro-, 2,6-dicloro-, 2,6-dibromo-, 2,3,6-tricloro- y 2,3,5,6-tetracloro- de las mismas.

15 El agente tamponador empleado en el presente invento incluye, por ejemplo, fosfato de hidrógeno y disodio, fosfato de hidrógeno y dipotásico, fosfato de dihidrógeno y sodio, fosfato de dihidrógeno y potasio, y acetato de sodio y la mezcla de los mismos.

20 El agente tamponador o amortiguador puede ser empleado en forma de cristales anhidros o de cristales hidratados y también en forma de una solución acuosa en el caso en que la composición sea una dispersión acuosa.

25 La estabilidad en almacenamiento de los compuestos de quinonadihaloimida es mejorada algo por la adición de una cantidad muy pequeña del agente tamponador o amortiguador; sin embargo, es preferible que el agente amortiguador o tamponador sea añadido al compuesto de quinonadihaloimida en una cantidad entre 1% y 100% en peso basada so-

30



bre el peso del compuesto de quinonadihaloimida, y practi-  
camente se puede obtener una apropiada estabilidad en al-  
macenamiento por la adición del agente tamponador en una  
cantidad entre 5% y 10% en peso, basado sobre el peso del  
5 compuesto de quinonadihaloimida.

Es deseable que la cantidad a añadir del  
agente tamponador o amortiguador sea hecha variar depen-  
diendo de la clase o concentración del compuesto de qui-  
nonadihaloimida en la composición y dependiendo además  
10 del otro componente tal como el agente dispersante.

Cuando la presente composición se utiliza  
con el fin de teñir, el agente tamponador o amortiguador  
contenido en la composición tiene una acción de tampon y  
trabaja como un agente auxiliar del teñido en el baño de  
15 teñido, y no es necesario que se utilice durante el teñi-  
do un agente auxiliar del teñido de esta clase, si se aña-  
de una cantidad suficiente del agente tamponador a la com-  
posición de forma previa, y como resultado este hecho es  
muy conveniente para la utilización práctica. Desde los  
20 puntos de vista de su acción estabilizadora y de la utili-  
zación práctica, es preferible que se añada a la composi-  
ción una gran cantidad de un agente tamponador.

En el caso de que se preparen gránulos, la  
cantidad a añadir del fosfato metálico anhidro debe ser  
25 hecha variar dependiendo de la cantidad del agua conteni-  
da en la pasta de la quinonadihaloimida.

La composición del presente invento puede  
ser obtenida mezclando simplemente dicho compuesto de qui-  
nonadihaloimida y el agente tamponador. El agente tampo-  
30 nador puede ser añadido al compuesto de quinonadihaloimi-



da en cualquier momento opcional, a saber antes de la reacci  
ción para la síntesis del compuesto de quinonadihaloimida,  
durante la reacción, antes del aislamiento del producto  
después que se ha terminado la reacción, en el aislamiento  
5 to del producto, por ejemplo lavando el producto en un  
filtro con una solución acuosa de agente tamponador, o  
mientras el producto está siendo mezclado con un agente  
dispersante o durante la peptización. Además, el agente  
tamponador puede ser añadido durante la molienda del compo  
10 puesto de quinonadihaloimida; o después de ella.

Es ventajoso que el pH de la suspensión o de  
la pasta del compuesto de quinonadihaloimida sea casi neutro  
antes de mezclar con el agente tamponador, y es preferi  
ble, si es necesario, que el compuesto de quinonadihaloimi  
15 mida esté purificado o neutralizado antes de añadir el  
agente tamponador.

Con el fin de utilizar la presente composici  
ción para teñir, la composición es producida de manera que  
el compuesto de quinonadihaloimida esté bien dispersado en  
20 agua, y por esto es necesario que la composición sea bien  
mezclada o peptizada con un agente dispersante apropiado  
en un proceso humedo o seco de acuerdo con una manera conoci  
cida.

Las diversas clases de agentes dispersantes,  
25 tales como agentes tensioactivos anionicos o no iónicos,  
pueden ser empleadas sin afectar a la estabilidad de la  
composición. Ejemplos de los agentes dispersantes incluyen  
el producto de condensación con formalina del ácido  
alcohol naftaleno sulfónico, sales del ácido alcohol benze  
30 ceno sulfónico o del ácido alcohol naftaleno sulfónico,

6 OCT



ésteres de ácido sulfúrico del producto de policondensación de óxido de etileno y alcoholes o alcohol fenoles, ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes superiores, sulfonatos de lignina, y alcoholfenil, éteres de polietilenglicol. Entre estos agentes dispersantes, es especialmente preferible el producto de condensación con formalina del ácido alcohol naftaleno sulfónico. La presente composición puede contener además un agente adicional soluble en agua, orgánico o inorgánico, el cual preferiblemente da una solución acuosa neutra de la presente composición, por ejemplo sulfato de sodio, cloruro de sodio, azúcar de caña, dextrina y carboximetil celulosa.

De acuerdo con el presente invento la pasta es preparada mezclando el compuesto humedo de quinonadihaloimida, el agente tamponador, y si es necesario, el agente dispersante y el agente adicional, en un orden opcional.

La pasta preparada mezclando en presencia de agua tiene una propiedad de fuerte aglomeración y no es apta para preparar gránulos de la composición por la simple adición de diversos agentes adicionales solubles en agua, con el fin de aumentar la viscosidad de la misma.

Y en el caso de que el compuesto de quinonadihaloimida sea mezclado con un agente humectante tal como alcohol en ausencia de agua, se puede obtener una pasta que tenga una propiedad de poca aglomeración; sin embargo la composición tiene la propiedad de un poder dispersante demasiado bajo en agua, que no es deseable para la utilización práctica.

La anterior dificultad en el procedimiento



para la formación de granulos de la composición, debida a la propiedad de aglomeración, es superada por el procedimiento en el que la cantidad total o una parcial del agente tamponador es añadida en una forma anhidra, tal como

5 fosfato de dihidrógeno y sodio o potasio anhidro, fosfato de hidrógeno y disodio o dipotasio anhidro, que es útil como estabilizador. Cuando el fosfato metálico anhidro es añadido a la pasta acuosa que contiene un compuesto de quinonadihaloimida, un agente dispersante y un agente adi

10 cional y es bien mezclado, la propiedad de aglomeración de la pasta desaparece gradualmente y la composición queda en un estado apropiado para preparar gránulos.

Se considera que estos fenómenos consisten en lo siguiente, a saber que la totalidad o una parte del

15 fosfato metálico anhidro empleado retira agua de la pasta en forma de agua de cristalización para transformar el fosfato metálico hidratado y eleva la viscosidad de la composición y hace disminuir la propiedad de aglomeración de la misma por la acción de las propiedades cristalinas pro

20 pias.

El método para preparar gránulos de la composición de acuerdo con el presente invento es el siguiente. Una pasta húmeda de un compuesto de quinonadihaloimida, un agente dispersante y un fosfato de metal alcalino,

25 en que la totalidad o parte del cual es anhidra, son colocados en un amasador en un orden opcional y son bien mezclados, y después de esto la mezcla es configurada en granulos por diversas clases de granuladores del tipo de extrusor, y es secada después. Además si es necesario, los

30 granulos son tamizados.



Los granulos de la composición son secados muy fácilmente ya que los gránulos son porosos y tienen un area superficial muy grande.

Los polvos de la presente composición pueden ser preparados mezclando un compuesto de quinonadihaloimida seco y pulverizado con el agente tamponador y si es necesario además con un dispersante u otro agente adicional, o secando la pasta de la presente composición, o la pasta para los gránulos, y pulverizando después la torta seca así obtenida o pulverizando los gránulos por utilización de un molino.

La suspensión de la presente composición puede ser preparada mezclando agua, un compuesto de quinonadihaloimida y un agente tamponador y, si es necesario, además un dispersante y un agente adicional, o añadiendo y mezclando agua con la pasta de la presente composición.

La estabilidad de la composición del presente invento puede ser medida por un análisis cuantitativo del compuesto de quinonadihaloimida en el curso de un espacio de tiempo.

El compuesto de quinonadihaloimida contenido en la presente composición es más estable que el compuesto de quinonadihaloimida libre propiamente dicho. Por ejemplo, la pasta de la presente composición es sustancialmente estable durante tres meses a la temperatura ambiente, mientras que la torta húmeda de compuesto de quinonadihaloimida que no contiene agente tamponador es casi descompuesta durante el almacenamiento de tres meses, incluso cuando el pH de la suspensión en agua preparada con la misma es tá en el margen de 5 a 8 al comienzo de su almacenamiento.



Los siguientes ejemplos están dados simplemente con el fin de ilustración y no se pretende limitar el alcance del invento a los ejemplos. Las partes y los porcentajes están en peso.

5 EJEMPLO I.- Pasta (Formulación

T A B L A I

Muestra número	1	2	3	Control
10	Ingrediente			
	Partes			
	5,0*	5,0*	5,0*	5,0*
	1,3	0,1	0,05	0
	3,7	0,4	0,2	0
15	5,0	5,0	5,0	5,0

\* (Como compuesto puro)

Los anteriores ingredientes fueron mezclados para formar una pasta de acuerdo con el procedimiento conocido.

(Estabilidad)



T A B L A 2

5	Muestra nº	pH de la sus- pensión en agua prepara- da a partir de la pasta	Temperatura	Disminución de la pureza, % de quinonadicloroimida alma- cenada en el tiempo de			
				30 min.	1 hora	2 se- manas	5 se- manas
			Temp. am- biente	0	0	1	5
	1	6,5	110°C.	0	0,5	-	-
10			120°C.	5,5	10,5	-	-
	2	6,5	Temp. am- biente	0	0	1	5
	3	6,0	Temp. am- biente	0	0	1	6
15			Temp. am- biente	0	0	33	descomp. **
	4 (testigo)	4,7	110°C.	4,8	14,8	-	-
			120°C.	13,2	descomp. **	-	-
	5*	6,0	Temp. am- biente	0	0	5	30

20 \* La pasta de la muestra nº 4 (testigo) es neutralizada al pH 6,0 por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , es decir sin agente tamponador.

\*\* "Descomp." Significa descomposición.

25 Tal como se muestra en la Tabla 2, la estabi-  
lidad de la pasta del presente invento es muy superior a  
la pasta que no contiene agente tamponador. Estos efectos  
no son perturbados por la adición de un agente dispersan-  
te, tal como el producto de condensación con formalina del  
ácido alcohol naftaleno sulfónico y de un agente inerte,  
tal como carboxi metil celulosa.



EJEMPLO 2.- Pasta (Formulación)

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
	Quinonadicloro-imida (húmeda)	5,0 (como com- puesto puro)
5	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,0
	$\text{CH}_3\text{COOH}$	0,1
	$\text{H}_2\text{O}$ (contenida en la quinonadicloro- imida húmeda)	5,0

Los anteriores ingredientes fueron mezclados para formar pasta, de acuerdo con el procedimiento conocido.

(Estabilidad)

Se observó aquí la misma buena estabilidad que la mostrada en la Tabla 2, muestra nº 1.

15 EJEMPLO 3.- Gránulos (Formulación)

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
	Quinonadicloroimida	5,0
	$\text{H}_2\text{O}$	5,0
20	Producto de condensación con formalina del ácido alcohol naftaleno sulfónico.	5,0
	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,3
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (anhidro)	3,7

Los anteriores ingredientes fueron mezclados vigorosamente para dar gradualmente un polvo húmedo con propiedades de baja aglomeración. El polvo húmedo fué con-  
vertido en gránulos con un granulador y fué secado a una temperatura de 70°C a 90°C, para obtener gránulos que se dispersaban bien en agua y eran estables.



(Estabilidad)

T A B L A 3

5	Formula ción	pH de la sus- pensión en agua prepara- da a partir de los gránu- los	Temperatura	Disminución de la pure- za, % de quinonadiclo- roimida almacenada en el tiempo de	
				2 semanas	3 semanas
	Granulos preparados	7,2	Temp. am- biente	0	<0,5
10	Testigo*	6,0	Temp. am- biente	<0,5	5

\* Testigo significa que la formulación no contiene nin-  
gún agente tamponador. Tal como se muestra en la Tabla 3,  
la estabilidad de los gránulos del presente invento es su-  
perior a la de los gránulos que no contienen agente tampo-  
nador.

EJEMPLO 4.- Suspensión en agua (Formulación)

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
	Quinonadichloroimida	50
20	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,3
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	8,5
	Producto de condensación con formalina del ácido alcohilnaftaleno sulfónico o del lignin sulfonato de sodio.	8,3
	$\text{H}_2\text{O}$	100

25 Los anteriores ingredientes fueron bien dis-  
persados para formar suspensión.

(Estabilidad)



T A B L A 4

5	Formula- ción	pH	Temperatura	Disminución de la pureza, % de quinonadichloroimida alma- cenada en el tiempo de				
				30 min.	1 ho- ra	2 ho- ras	3 ho- ras	1 se- mana
			Temp. ambien- te	0	0	0	0	3
10	Suspensión en agua preparada	7,2	70°C.	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-
			80°C	2,0	2,5	3,5	5,0	-
			90°C	3,0	3,5	8,0	11,0	-
			Temp. ambien- te	0	0	0	<0,5	35
15	Testigo *	9,4	70°C	2,7	5,5	9,7	18,8	-
			80°C	10,0	15,1	30,8	42,2	-
			90°C	71	92	-	-	-

20 \* Testigo significa que la formulación no contiene nin-  
gún agente tamponador. Tal como se muestra en la Tabla 4,  
la estabilidad de la suspensión en agua del presente inven-  
to es superior a la de la suspensión en agua que no contie-  
ne agente tamponador.

25 EJEMPLO 5.- Polvo seco (Formulación)

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
	Quinonadichloroimida	5
	H <sub>2</sub> O	5
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	1,3
30	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	3,7



Los anteriores ingredientes fueron bien mezclados para formar una pasta. La pasta fué secada y pulverizada para formar un polvo seco

(Estabilidad)

5

T A B L A 5

Formulación	pH de la suspensión en agua preparada a partir del polvo seco	Temperatura	Disminución de la pureza, % de quinonadilcloroimida almacenada en el tiempo de 2 meses
Polvo seco preparado	7,2	Temp. ambiente	0
Testigo	9,4	Temp. ambiente	5

10

15

Tal como se muestra en la Tabla 5, la estabilidad del polvo seco del presente invento es superior a la del polvo seco que no contiene agente tamponador.

EJEMPLO 6.- (Formulación)

Los derivados de quinonadilcloroimida, enumerados en la Tabla 6 fueron formulados en una suspensión en agua, tal como se mostró en el Ejemplo 4.

20

(Estabilidad)



T A B L A 6

5	Derivados de quinonadi- cloroimida	Agente tamponador	pH de la suspensión en agua	Tempe- ratura	Disminución de la pu- reza, % de derivados de quinonadi- cloroimida, almacenados en el tiempo de	
					30 min.	2 horas
		con	7,2	70°C	<0,5	<0,5
		sin	9,4	70°C	2,6	9,5
10		con	7,2	70°C	<0,5	<0,5
		sin	9,4	70°C	2,5	8,0
15		con	7,2	70°C	<0,5	<0,5
		sin	9,4	70°C	3,0	10,5
20		con	7,2	70°C	<0,5	1
		sin	9,4	70°C	3,5	13,0

Tal como se muestra en la Tabla 6, la estabi-  
lidad de la suspensión en agua del presente invento es supe-  
rior a la estabilidad de la suspensión en agua que no con-  
tiene agente tamponador.

Esta solicitud, que corresponde a la presenta-  
da en Japón, el 19 de Agosto de 1965, bajo el nº 50.817/65  
y 50.818/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del  
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Mejoras en la preparación de composiciones que consisten en un compuesto de quinonadihaloimida de la fórmula



10

en la que X representa un átomo de halógeno elegido entre cloro y bromo y el núcleo A puede estar sustituido por metilo, metoxi o un halógeno elegido entre cloro y bromo, y al menos un agente tamponador, elegido entre fosfatos de metal alcalino y acetatos de metal alcalino, que mantiene el valor del pH de una solución acuosa entre 5 y 8.

15

2.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que la composición contiene además un agente dispersante.

20

3.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que la composición contiene además un agente inerte.

25

4.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que el compuesto de quinonadihaloimida está elegido entre 1,4-benzoquinonadicloroimida y 1,4-benzoquinonadibromoimida y los derivados sustituidos por 2-metilo-, 2-metoxi-, 2-cloro-, 2-bromo-, 2,5-dimetil-, 2,5-dicloro-, 2,6-dicloro-2,6-dibromo-, 2,3,6-tricloro y 2,5,5,6-



-tetracloro- de las mismas.

5.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que el agente tamponador es elegido entre fosfato de hidrógeno y disodio, fosfato de hidrógeno y dipotasio, fosfato de dihidrógeno y sodio, fosfato de dihidrógeno y potasio, y acetato de sodio y la mezcla de estos.

6.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que la composición está en forma de pasta, gránulos, polvo seco o suspensión en agua.

10 7.- "MEJORAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES QUE CONSISTEN EN UN COMPUESTO DE QUINONADIHALOIMIDA "

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de 17 hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 6 OCT 1966

P. A.  
Alberto de Elizaburu  
Por Fecha