

331.243

P.- 33.001

U.S. 499.079



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

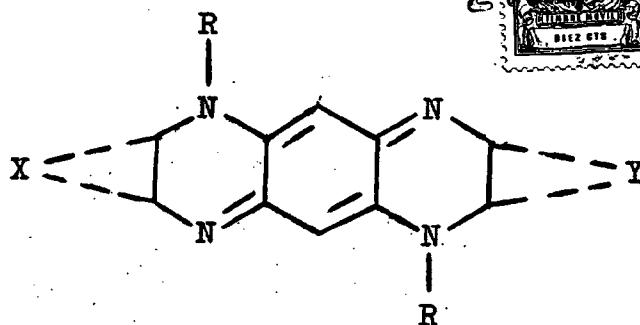
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES CUATERNARIAS DE COMPUESTOS DE FLUORINDINA"

Esta invención se relaciona con la preparación de sales cuaternarias de compuestos de la serie de fluorindina y su uso, especialmente como colorantes para materiales textiles de polímero acrílico.

5

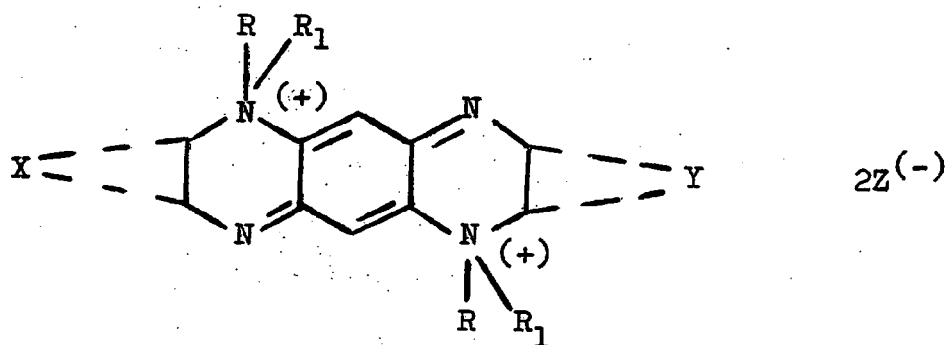
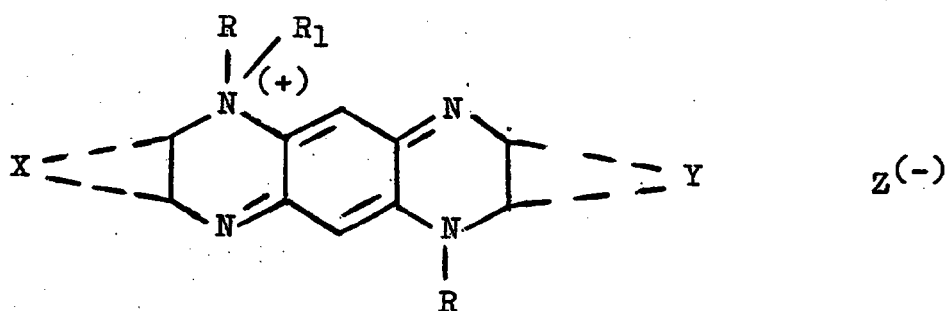
Los compuestos son sales cuaternarias de fluorindinas que tienen la fórmula general:

23.6.67.



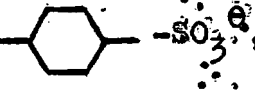
10 donde cada R representa hidrógeno, alquilo más bajo; alquilo más bajo substituído o un grupo de arilo carbocíclico monocíclico de la serie de bencenos. Los grupos R pueden ser los mismos o diferentes y X e Y representan los átomos de carbono necesarios para completar los mismos o diferentes grupos de arilo carbocíclico bicíclico o monocíclico de las series de bencenos y naftalenos.

15 Las sales cuaternarias se preparan haciendo las fluorindinas en grupos de cuatro para obtener sales mono-cuaternarias o di-cuaternarias de las fórmulas



30 en las cuales cada R₁ representa un catión derivado del



agente cuaternizante, R, X e Y son como se definen arriba, y X representa un anión derivado de la cuaternización, por ejemplo, Cl^\ominus , Br^\ominus , $\text{CH}_3\text{SO}_4^\ominus$, CH_3 -, HSO_4^\ominus , $\text{H}_2\text{PO}_4^\ominus$, etc.

5

La cuaternización de los compuestos de fluorindina se puede llevar a cabo de un modo bien conocido ilustrado en los ejemplos de más adelante en un disolvente inerte usando los agentes cuaternizantes conocidos.

10

Por ejemplo, se pueden emplear un sulfato de dialquilo, un cloruro de alquilo, un bromuro de alquilo, un yoduro de alquilo, un cloruro de aralquilo, un bromuro de aralquilo o un éster de alquilo de ácido sulfónico paratolueno.

15

Los agentes cuaternizantes específicos incluyen, por ejemplo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de dipropilo, sulfato de dibutilo, bromuro de etilo, cloruro de etilo, yoduro de metilo, yoduro de etilo, yoduro de n-butilo, yoduro de laurilo, cloruro de benzilo, bromuro de benzilo, sulfonato de p-tolueno metílico, sulfonato de p-tolueno etílico, sulfonato de p-tolueno n-propílico, sulfonato de p-tolueno n-butílico.

20

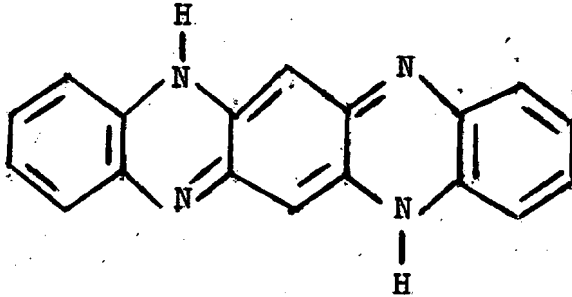
Las siguientes son fluorindinas representativas las cuales son cuaternizadas para obtener las sales cuaternarias de la invención: fluorindina, 5,12-dimetilfluorindina, 5,12-dietilfluorindina, 5,12-diisopropilfluorindina, 2,5,9,12-tetrametilfluorindina, 3,10-bis(trifluorometilo)-5,12-dimetilfluorindina, 2,9-dibromo-5,12-dimetilfluorindina, 2,9-dinitro-5,12-dimetilfluorindina, 5,12-d(β -cianoetilo)fluorindina, 5,12-di(β -hidroxietilo) fluorindina, 5,12-difenilfluorindina, 5,12-dibutilfluorindina, 2,5-dimetilo-12-etilfluorindina, 2,5-dimetilfluorindina,

30



12-etilfluorindina, 2,9-bis(sulfonamido)-5,12-dietilfluorindina, 2,9-dimetoxi-5,12-dietilfluorindina, 5,12-dimetilo-dibenzo[b,m]fluorindina.

La fluorindina misma,



es un compuesto conocido como lo es también la 5,12-difenilfluorindina. Las otras fluorindinas substituídas por lo menos en las posiciones 5,12 se preparan mediante reacción de las 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinonas con la o-fenilendiamina o o-naftalenodiamina apropiada en la presencia de piridina o de un alquilpiridina como se describió en la solicitud de patente norteamericana Serie No.499.078 y como se ilustra en los ejemplos más adelante. En esa solicitud los compuestos de más arriba se han nombrado principalmente como 5,12-dihidroquinoxalo[2,3-b]fenacinas. Las fluorindinas asimétricas descritas más arriba donde los grupos R son diferentes, se preparan como se describió en nuestra solicitud de patente mencionada arriba, mediante reacción de una hidroxifenazinona como se ilustra en los ejemplos de más adelante.

15

20

25

Los compuestos cuaternarios de fluorindina se prestan especialmente como colorantes para materiales textiles de polímero acrílico como los que contienen unidades de acrilonitrilo y rinden tinturas de azul y verde

30

24 SEP



con buena fijación, por ejemplo, a la luz, lavado, perspi-
ración, gas (vapores atmosféricos) y sublimación. También
las fluorindinas deben responder favorablemente a otros
ensayos como colorantes textiles cuando se prueban por mé-
5 todos como el descrito en el Manual Técnico de la A.A.T.
C.C., edición de 1964. Por ejemplo, el grado de utilidad
varía dependiendo del material textil que se está coloran-
do y la fórmula de la fluorindina particular en uso. Así,
pues, todos los compuestos cuaternarios de fluorindina no
10 tienen el mismo grado de utilidad para el mismo material
textil. Generalmente, los compuestos cuaternarios de fluo-
rindina poseen mejor fijación a la luz y propiedades inde-
lebles húmedas que las fluorindinas no cuaternarias corres-
pondientes. Deben mostrar menos teñido cruzado cuando se
15 tiñen mezclas de fibras acrílicas con otras fibras.

Como se podrá ver de los ejemplos siguientes,
los substituyentes adheridos a los grupos R de alquilo o
arilo de la fórmula de más arriba, y a las cadenas de car-
bono representadas por X e Y, se pueden variar considera-
20 blemente y funcionan principalmente como grupos auxocro-
mos para controlar el color del compuesto de fluorindina.
Por lo tanto, los grupos de alquilo substituido represen-
tados por R, incluyen hidroxialquilo, v.g. hidroxietilo,
polihidroxialquilo, v.g. 2,3-dihidroxi-propilo; alcóxial-
25 quilo, v.g. metoxietilo; cianoalquilo, v.g. β -cianoetilo;
cianoalcóxialquilo, v.g. β -cianoetoxietilo, aciloxialqui-
lo, v.g. acetoxietilo; carboalcóxialquilo, v.g. carbeto-
xietilo; halógenalquilo, v.g. cloroetilo; hidroxihalógeno-
alquilo, v.g. β -hidroxi- γ -cloropropilo; alquilsulfonilal-
30 quilo, v.g. metilsulfonietilo; alquil- $\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2-$, v.g.

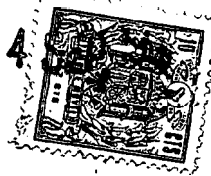


$\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2-$; carboxiamidoalquilo, v.g. carboxamidoetilo,
 bencilo, fenoxialquilo, v.g. β -fenoxietilo; alquilsulfona
 midoalquilo, v.g. N-metilsulfonamidoetilo; sulfonamido,
 alquilsulfonamido v.g. N-metilsulfonamido; alquilcarbona-
 midoalquilo, v.g. etilcarbonamidoetilo; dicarboxamidoal-
 quilo, v.g. β -dicarboxamidoetilo, etc. Los substituyentes
 de las cadenas de carbono representados por X e Y inclu-
 yen alquilo v.g. metilo, alcoxi v.g. metoxi, nitro, amino,
 ciano, halógeno, alquilsulfonilo v.g. metilsulfonilo, al-
 quilsulfonamido v.g. metilsulfonamido, acilamido v.g. ace-
 tamido, alquiltio v.g. metiltio, carboxamido, etc. Los
 grupos típicos de arilo carbocíclico monocíclico represen-
 tados por R incluyen fenilo y fenilo sustituido como el
 alquilfenilo, v.g. o,m,p-tolilo; alcoxifenilo, v.g. o,m,
 p-metoxifenilo; halofenilo, v.g. o,m,p-clorofenilo; nitro-
 fenilo, v.g. o,m,p-nitrofenilo; alquilsulfonilfenilo, v.g.
 o,m,p-metilsulfonilfenilo; alquilsulfonamidofenilo, v.g.
 o,m,p-metilsulfonamidofenilo; di(alquilsulfonilo)fenilo,
 v.g. 2,5-di(metilsulfonilo)fenilo; dicarboxilicacidimido-
 fenilo, v.g. o,m-succinimidofenilo; fluoroalquilfenilo,
 e.g. trifluorometilfenilo; acilamidofenilo, v.g. o,m,p-ace-
 tamidofenilo; cianofenilo, v.g. o,m,p-cianofenilo; carbo-
 xamidofenilo, v.g. o,m,p-carboxamidofenilo; benzamidofeni-
 lo; tiocianofenilo, v.g. o,m,p-tiocianofenilo; alquiltio-
 fenilo, v.g. o,m,p-metiltiofenilo; benzoxifenilo, v.g.
 o,m,p-benzoxifenilo; benzaminofenilo, v.g. o,m,p-benzami-
 nofenilo; benzilaminofenilo, v.g. o,m,p-benzilaminofenilo;
 N-alquilbenzaminofenilo, v.g. N-fenilmetilaminofenilo;
 formilfenilo, v.g. o,m,p-formilfenilo; carbalcoxifenilo,
 v.g. o,m,p-carbetoxifenilo; benzoilfenilo, v.g. o,m,p-ben-

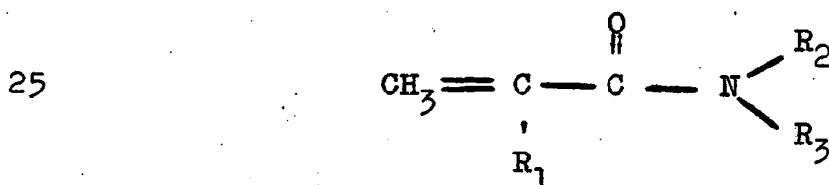
zoilfenilo. Sin embargo, para teñir algunas fibras acrílicas son menos útiles los compuestos en los cuales R es hidrógeno debido a la susceptibilidad al lavado alcalino y la perspiración alcalina, y los compuestos donde R es alquilo o alquilo substituído pueden presentar mejor afinidad que los compuestos donde R es un grupo de arilo como fenilo.

El siguiente ejemplo ilustra un modo de usar los compuestos de fluorindina de la invención para teñir material textil de polímero de acrilonitrilo. Se disuelve 0,1 gramo de colorante calentando en 5 cc. de Cellosolve de metilo. Se añade lentamente una solución acuosa al 2 por ciento de un surfactante aniónico, como el Igepal CA (un producto de condensación de óxido-alquilfenol de etileno polimerizado), hasta obtener una emulsión fina y entonces la mezcla del colorante se trae a un volumen de 200 cc. con agua caliente. Se añaden 5 cc. de una solución acuosa al 5 por ciento de ácido fórmico o ácido acético y se entran 10 gramos del tejido hecho con la fibra acrílica y en el caso de Orlon 42 el teñido se lleva a cabo a la ebullición durante una hora. En el caso de materiales hechos con fibra acrílica Verel la temperatura del baño colorante no debe exceder de 90°C. para evitar que la fibra se dañe. El material así teñido entonces se lava a fondo con agua y se seca.

Los materiales textiles de copolímero y homopolímero de acrilonitrilo representativos que se tiñen con los compuestos de fluorindina, especialmente los arriba mencionados de 5,12-alquilo y fluorindinas de alquilo substituído, se distinguen porque contienen por lo menos



como 35 por ciento de unidades combinadas de acrilonitrilo y hasta cerca de 95 por ciento de unidades de acrilonitrilo, y modificadas, por ejemplo, con 85-5 por ciento de unidades de piridina de vinilo como se describió en las patentes norteamericanas 2.990.393 (Re. 25.533) y 3.014.008 (Re. 25.539) o modificadas por 65-5 por ciento de unidades de piroolidona de vinilo, por ejemplo, como se describió en la patente norteamericana 2.970.783, o modificadas con 65-5 por ciento de éster acrílico o unidades de acrilamida como se describió en las patentes norteamericanas 2.879.253, 2.879.254 y 2.838.470. También son útiles cantidades similares de los otros modificadores poliméricos mencionados más arriba. Un grupo preferido de los copolímeros que se prestan para ser teñidos con las fluorindinas son los polímeros modacrílicos como los descritos en la patente norteamericana 2.831.826 compuestos de una mezcla de (A) 70-95 por ciento por peso de un copolímero de 30 a 65 por ciento por peso de cloruro de vinilideno o cloruro de vinilo y 70-35 por ciento por peso de acrilonitrilo, y (B) 30-5 por ciento por peso de un segundo polímero del grupo que consiste en (1) homopolímeros de monómeros acrilamídicos de la fórmula:



donde R_1 se ha escogido del grupo que consiste en hidrógeno y metilo, y R_2 y R_3 se han escogido del grupo que consiste en hidrógeno y grupos de alquilo de 1-6 átomos



de carbono, (2) copolímeros que consisten en por lo menos dos de dichos monómeros acrilamídicos, y (3) copolímeros que consisten en por lo menos 50 por ciento por peso de por lo menos uno de dichos monómeros acrilamídicos y no más de 50 por ciento por peso de un monómero de piridina de monovinilo polimerizable.

Un grupo especialmente eficaz de polímeros ma dacrílicos es una mezcla disoluble en acetona de (A) 70-95 por ciento por peso de un copolímero de 30-65 por ciento por peso de cloruro de vinilideno y 70-35 por ciento por peso de acrilonitrilo y (B) 30-5 por ciento por peso de un homopolímero de acrilamida que tenga la fórmula de más arriba en la cual R₁, R₂ y R₃ son como se ha descrito más arriba. Los polímeros específicos de ese grupo contienen 70-95 por ciento por peso de (A) un copolímero de 30-65 por ciento por peso de cloruro de vinilideno y 70-35 por ciento por peso de acrilonitrilo y (B) 30-5 por ciento por peso de un polímero de N-alquilacrilamida más baja co mo el de poli-N-metacrilamida, poli-N-isopropilacrilamida y poli-N-butilacrilamidaterciaria.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la síntesis y uso de los compuestos de fluorindina.

Ejemplo 1 - 5,12-dihidro-5,12-dimetilquinoxalo[2,3-b]fena
cina (5,12-dimetilfluorindina)

Se calentaron hasta la ebullición, 43 gr. (0,22 gramomol.) de dihidrocloruro de N-metil-o-fenileno-diamina y 14 gr. (0,1 gramomol.) de 2,5-dihidroxi-1,4-ben-zoquinona disuelta en 150 ml. de piridina, y se hizo re-flujo con agitación durante 17 horas. La mezcla de la reacción entonces se enfrió y se filtró. El precipitado se



lavó con agua caliente, entonces con acetona y se secó a aire. El producto era un polvo oscuro, disoluble en metanol y ácidos minerales diluidos, con un color azul claro. Las soluciones de ácido dan una fluorescencia de color rubí-rojo típica en luz ultravioleta.

Cuaternización

Una solución pastosa de 5 gr. de 5,12-dihidro-5,12-dimetilquinoxalol[2,3-b]fenacina en 25 ml. de sulfato de dimetilo se agitó durante 8 horas a 25°C. Entonces la mezcla de la reacción se añadió lentamente a 500 ml. de agua a 50°C. La temperatura se aumentó a 95°C. y la solución se agitó durante 1/2 hora a 95°C. Después se añadieron 25 gramos de yoduro de sodio. La mezcla se enfrió y filtró. El precipitado se lavó con agua y secó a 60°C. El yoduro cuaternario así formado tiñó fibras acrílicas con matices de azul brillante con excelentes propiedades indelebles. El tinte da un matiz ligeramente más verdoso que el material no cuaternario.

Ejemplo 2 - 5,12-dietil-5,12-dihidroquinoxalol[2,3-b]fenacina

Se hizo reflujo durante 24 horas con buena agitación, de 18 gr. de dihidrocloruro de N-etil-o-fenilnodiamina y 5,6 gr. de 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona en 75 ml. de piridina. Después la mezcla de la reacción se enfrió y se filtró. El precipitado se lavó con agua caliente hasta que el filtrado llegó a un azul claro. Entonces se lavó con acetona y se secó a aire. Rendimiento -- 15 gr. de polvo negro cristalino que produjo una solución azul brillante en ácidos minerales diluidos y en metanol.

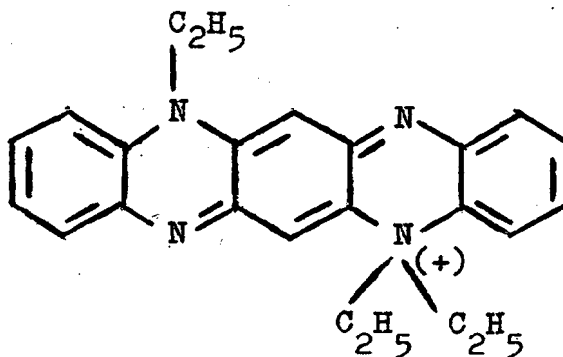
24 SEP



Cuaternización

Cinco gramos de 5,12-dihidro-5,12-dietilquinoxalo[2,3-b]fenacina en 25 ml. de sulfato de dimetilo se agitaron durante siete horas a 25°C. La mezcla de la solución se sumergió en 500 ml. de acetato de etilo. La mezcla se filtró y el precipitado se lavó a fondo con acetato etílico y se secó a 60°C. La sal cuaternaria de metosulfato tiñó fibras acrílicas con matices indelebles de azul brillante. Se agitaron durante cinco horas a 25°C.

6,8 gr. (0,02 gramomol.) 5,12-dihidro-5,12-dietilquinoxalo[2,3-b]fenacina en 25 ml. de sulfato de dietilo. La mezcla de la reacción se echó en 700 ml. de agua y la temperatura se aumentó a 95°C. La solución se agitó durante 1/2 hora a 95°C. y se filtró caliente. Se añadieron 20 gramos de yoduro de sodio y la mezcla de la reacción se enfrió y filtró. El precipitado fue recristalizado del agua. El yoduro de 5,12-dihidro-5,12-trietilquinoxalo[2,3-b]fenacinio resultante tiñe fibras acrílicas con matices indelebles de azul. La sal cuaternaria tiene la fórmula:



I (-)

Ejemplo 3 - 5,12-dihidro-5,12-difenilquinoxalo[2,3-b]fenacina

30

Se hizo reflujo con agitación durante 18 horas



de 5,14 gr. de dihidrocloruro de 2-aminodifenilamina y 1,4 gr. de 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona en 25 ml. de piridina. Entonces la mezcla de la reacción se enfrió y filtró. El precipitado se lavó con agua caliente y se secó a 60°C.

Cuaternización

La sal cuaternaria de metosulfato de 5,12-dihidro-5,12-difenilquinoxaló[2,3-b]fenacina preparada como en el Ejemplo 1, produce matices de azul brillante en las fibras acrílicas que poseen excelente fijación a la luz y al lavado.

Ejemplo 4 - 2,5-dimetil-12-etilfluorindina

4,8 gramos de 10-etil-hidroxi-2-fenacinona y 4 gr. de dihidrocloruro de 1-N-4-dimetil-o-fenilenodiamina se añaden a 25 gr. de 3-picolina. La mezcla de la reacción se calienta a 140°C. y agita a 130-140°C. durante dos horas removiendo el agua según se forma. La mezcla de la reacción se enfría y filtra. El precipitado se lava con agua, entonces con una solución de amoníaco diluido (5%). El filtrado entonces se lava a fondo con agua y se seca a 60°C.

Cuaternización

4,77 gr. de la trialquilfluorindina de más arriba en 80 ml. de tolueno seco se calienta a 90°C. y 6,66 gr. de sulfato de dimetilo se añade durante un período de 15 minutos. La temperatura se mantiene a 85-90°C. durante la adición y durante 15 minutos después. Se añade lentamente una mezcla de 25 ml. de isopropanol y 3 ml. de agua y la mezcla de la reacción es reflúida durante 15 mi

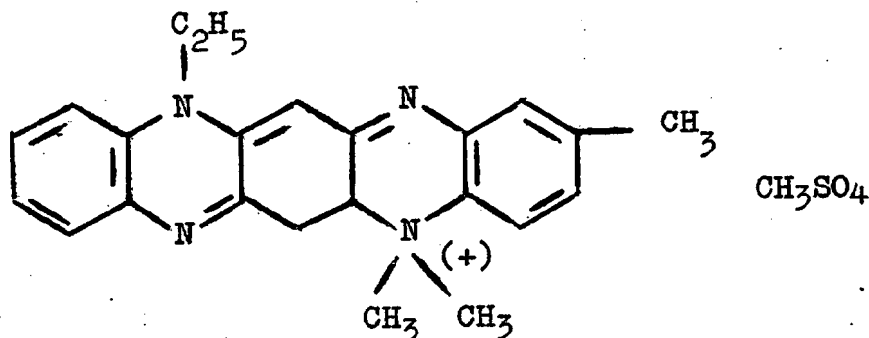


nutos, y se enfría a 5-10°C. y filtra. El filtrado se lava con tolueno frío y se seca a 60°C. El rendimiento es de 6,5 gr. (99,5%). El cuaternario tiñe fibras acrílicas con matices de azul con excelentes propiedades de fijación.

5

El compuesto tiene la fórmula

10



Cuaternización

15

Se repitió la cuaternización de más arriba excepto que se agitó 5 gr. de la trialquilfluorindina en 25 ml. de sulfato de dietilo a la temperatura del ambiente local durante cinco horas. La mezcla de la reacción se sumergió en un gran exceso de éter dietílico, se filtró y el filtrado se lavó a fondo con éter. El producto se secó a 60°C. El rendimiento fue de 7,15 gr. Los tintes cuaternarios de etosulfato tiñen fibras acrílicas con matices de azul con propiedades similares al cuaternario de metosulfato de más arriba.

25

Ejemplo 5 - 5,12-dimetil-dibenzo[*b,m*]fluorindina

30

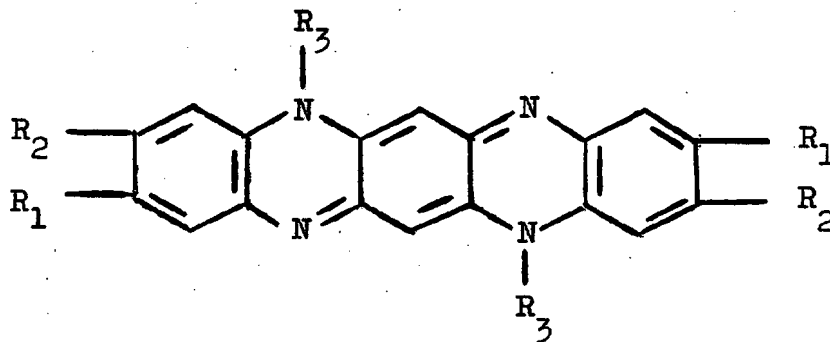
Se hizo reflujo con agitación durante 3 1/2 horas, de 49 gr. de dihidrocloruro de 2-amino-3-metilaminonaftaleno y 14 gr. de 2,5-dihidroxibenzoquinona en 150 ml. de 3-picolina. La mezcla de la reacción entonces se



enfrió y filtró y el producto se lavó a fondo con agua caliente. El precipitado entonces se lavó con hidróxido de sodio al 3 por ciento hasta que el filtrado se hizo incoloro. Entonces se lavó con agua hasta que quedó limpio de álcali y se secó a 60°C. El material tiñe fibras acrílicas con matices indelebles de azul. La cuaternización con sulfato de dimetilo dió un producto que tiñe las fibras acrílicas y modacrílicas con matices indelebles de azul.

En las siguientes tablas se anotan compuestos de fluorindina adicionales, preparados como se describió en nuestra solicitud de patente mencionada más arriba, que son cuaternizados del modo descrito en los ejemplos de más arriba y rinden compuestos de fluorindina mono-cuaternarios o di-cuaternarios los cuales tiñen las fibras de polímero de acrilonitrilo con matices de azul con buenas propiedades de fijación.

Los compuestos de esta tabla son compuestos simétricos que tienen la siguiente fórmula:



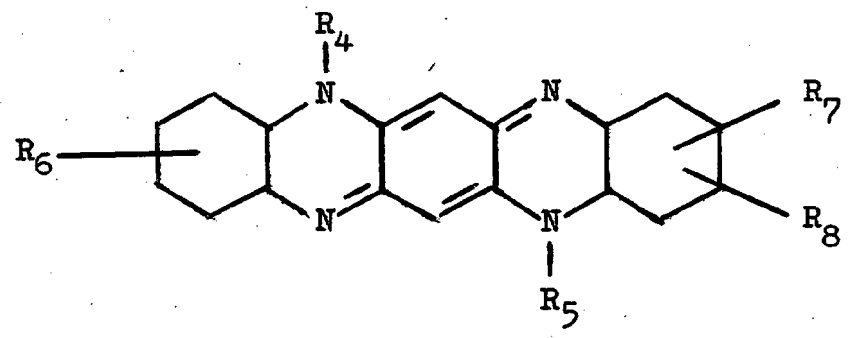


TABLA

| <u>Ejemplo</u> | <u>R₁</u> | <u>R₂</u> | <u>R₃</u> |
|----------------|------------------------------------|----------------------------------|--|
| 6 | -SO ₂ CH ₃ | -H | -C ₂ H ₅ |
| 7 | -Cl | -H | -C ₂ H ₅ |
| 5 | 8 | -H | -CF ₃ |
| 9 | -Cl | -CH ₃ | -C ₂ H ₅ |
| 10 | -OH | -H | -C ₂ H ₅ |
| 11 | -Cl | -H | -CH $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$ |
| 10 | 12 | -H | " |
| 13 | -SO ₂ NH ₂ | -CF ₃ | " |
| 14 | -SO ₂ NHCH ₃ | -H | -C ₄ H ₉ |
| 15 | -Cl | -Cl | -C ₄ H ₉ |
| 15 | 16 | -SO ₂ NH ₂ | -C ₄ H ₉ |



Los compuestos de esta tabla son asimétricos y tienen la fórmula:

20



25

TABLA

| <u>Ejemplo</u> | <u>R₄</u> | <u>R₅</u> | <u>R₆</u> | <u>R₇</u> | <u>R₈</u> | <u>Color en Orlon</u> |
|----------------|--------------------------------|---|----------------------|--|----------------------|-----------------------|
| 17 | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | H | H | H | Azul |
| 18 | -C H | -CH ₃ | H | 2-CH ₃ | H | Azul |
| 19 | -C ₂ H ₅ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{-CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | H | H | H | Azul |
| 20 | -C ₂ H ₅ | -C ₄ H ₉ | H | H | H | Azul |
| 21 | -C ₂ H ₅ | CH ₃ | H | 2-NO ₂ | H | Azul-rojizo |
| 22 | -C ₂ H ₅ | CH ₃ | H | 2-SO ₂ NH ₂ | H | Azul-rojizo |
| 23 | -C ₂ H ₅ | CH ₃ | H | 3-SO ₂ NH ₂ | H | Azul-rojizo |
| 24 | -C ₂ H ₅ | -CH ₂ CH ₂ OH | H | H | H | Azul |
| 25 | -C ₂ H ₅ | -C ₆ H ₅ | H | H | H | Azul |
| 26 | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | H | 2-SO ₂ CH ₃ | H | Azul-rojizo |
| 27 | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | H |  1,2 | H | Azul |
| 28 | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | H |  2,3 | H | Azul |

24



000145478

TABLA (Cont.)

| <u>Ejemplo</u> | <u>R₄</u> | <u>R₅</u> | <u>R₆</u> | <u>R₇</u> | <u>R₈</u> | <u>Color en Orlon</u> |
|----------------|------------------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 29 | -CH ₃ | -C ₄ H ₉ | CH ₃ | H | H | Azul |
| 30 | -CH ₃ | -CH(CH ₃) ₂ | 9-SO ₂ NH ₂ | H | H | Azul-rojizo |
| 31 | -CH ₃ | -C ₂ H ₅ | 9-CF ₃ | H | H | Azul-rojizo |
| 32 | -CH(CH ₃) ₂ | -CH ₃ | H | 2-SO ₂ CH ₃ | H | Azul-rojizo |
| 33 | -CH(CH ₃) ₂ | -CH ₃ | H | 2-NO ₂ | H | Azul-rojizo |
| 34 | -CH(CH ₃) ₂ | -C ₂ H ₅ | 9-CF ₃ | H | H | Azul-rojizo |
| 35 | -CH(CH ₃) ₂ | -CH ₂ CH ₂ OH | H | H | H | Azul |
| 36 | -CH(CH ₃) ₂ | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | H | H | H | Azul |
| 37 | -CH(CH ₃) ₂ | -C ₄ H ₉ (n) | H | H | H | Azul |





TABLA (Cont.)

| <u>Ejemplo</u> | <u>R₄</u> | <u>R₅</u> | <u>R₆</u> | <u>R₇</u> | <u>R₈</u> | <u>Color en Orlon</u> |
|----------------|--|---|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 38 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{—CH—} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | -C ₆ H ₅ | H | H | H | Azul |
| 39 | -C ₄ H ₉ | -CH ₃ | H | H | H | Azul |
| 40 | -C ₄ H ₉ | -CH ₂ CH ₂ OH | H | H | H | Azul |
| 41 | -C ₄ H ₉ | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ $\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}}}$ -CH ₃ | H | H | H | Azul |
| 42 | -C ₄ H ₉ | -CH ₃ | H | 2-SO ₂ NH ₂ | H | Azul |
| 43 | -C ₄ H ₉ | -C ₂ H ₅ | H | 2-CF ₃ | H | Azul-rojizo |
| 44 | -C ₄ H ₉ | -CH ₃ | H | 3-SO ₂ CH ₃ | H | Azul |
| 45 | -C ₄ H ₉ (n) | -CH ₃ | H | 2-NO ₂ | H | Azul-rojizo |
| 46 | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | 9-SO ₂ NH ₂ | 2-CH ₃ | H | Azul-rojizo |
| 47 | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | 9-SO ₂ NH ₂ | 2-NO ₂ | H | Rojo-azul |
| 48 | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | 9-SO ₂ NH ₂ | 2-CF ₃ | H | Rojo-azul |
| 49 | -C ₂ H ₅ | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) | 9-SO ₂ NH ₂ | H | H | Azul |
| 50 | -C ₃ H ₇ (n) | -C ₂ H ₅ | H | 2-CF ₃ | H | Azul-rojizo |





La invención se ha descrito con lujo de detalles con referencia especial a ciertas formas preferidas de la misma, pero se hace constar que es posible hacer variaciones y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención como se ha descrito más arriba y hasta aquí y como se define en las reivindicaciones adjuntas.

5

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 20 de Octubre de 1.965, bajo el número 499.079, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

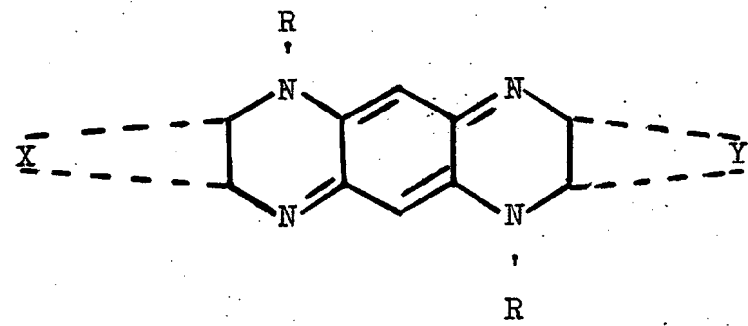
10

N O T A

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

15

1.- Un procedimiento para la preparación de sales cuaternarias de compuestos de fluorindina de la fórmula general:



23.6.67.

30 JUN



5 en la que cada R es igual o diferente y representa hidrógeno, un grupo alcohol, un grupo alcohol sustituido o un grupo arilo carbocíclico monocíclico de la serie del benceno, cada una de X e Y representa los átomos de carbono necesarios para completar el mismo o diferente grupo arilo monocíclico o bicíclico de la serie del benceno o del napoliteno, caracterizado porque se trata el compuesto de fluorindina con un agente cuaternizante.

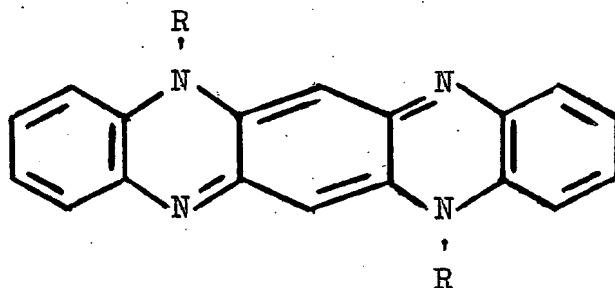
10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo alcohol contiene 1 a 6 átomos de carbono.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo alcohol contiene 1 a 4 átomos de carbono.

15 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal es una sal monocuaternaria.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal es una sal bicuaternaria.

20 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto tiene la fórmula general



23 en la que cada R representa el mismo o diferente grupo alcohol.

23.6.67.



7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente cuaternizante es un alcohilsulfato, un haluro o un éster.

5 8.- Un procedimiento para la preparación de sales cuaternarias de compuestos de fluorindina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

30 JUN 1967

Madrid,

P. A.

Alberto de Ezebe
Por Ezebe

G.D.S.
23.6.67.