

Case 1-2389/2552⁺



340595

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS DE COLORANTES ANTRAQUINÓNICOS DE DIFÍCIL SOLUBILIDAD EN AGUA", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas mezclas de colorantes antraquinónicos de difícil solubilidad en agua, utilizables como colorantes de dispersión, al procedimiento para prepararlas, al procedimiento para teñir material orgánico hidrófobo (sobre todo material de fibra, en particular a base de ésteres de celulosa o a base de ésteres poliméricos de ácidos dicarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes) con empleo de las nuevas mezclas de colorante y, como artículo industrial, al material teñido con ayuda de ellas.

5

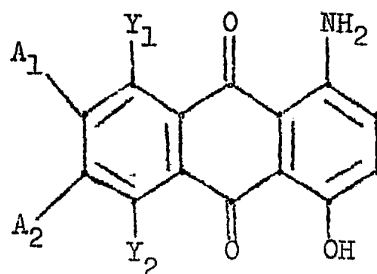
10.



340595

Se ha descubierto que se obtienen valiosas mezclas de colorantes antraquinónicos difícilmente solubles en agua si se oxida una 1-amino-4-hidroxi-antraquinona de la fórmula I

5.



(I)

10.

en la que

A₁ y A₂, independientemente una de otra, significan hidrógeno, halógeno o un grupo de alquilo inferior,

15.

mientras que

Y₁ e Y₂ significan hidrógeno, o bien de Y₁ e Y₂ una y significa el grupo amino y la otra Y significa el grupo hidroxilo,

20.

para formar la correspondiente quinonimina, y se hace reaccionar ésta con un tioéter fenílico de la fórmula II



(II)

en la que

Ph significa un radical fenílico insustituído o no



340595

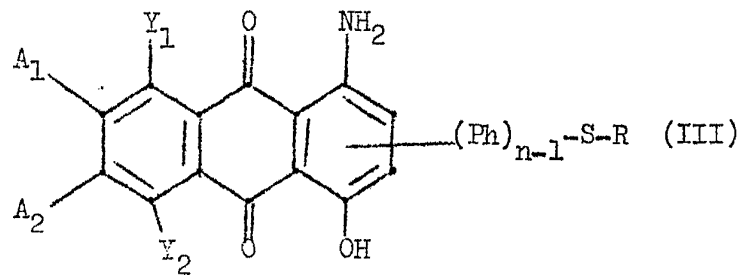
ionógenamente substituído,

mientras que

R' significa un radical alquílico insubstituído de 1 a 8 átomos de carbono,

5. para formar una mezcla de colorante antraquinónicos de la fórmula III

10.



en la que

15.

A₁, A₂, Y₁, Y₂ y Ph tienen el significado que se ha expuesto en las fórmulas I y II,

n significa 1 ó 2 y

R significa un radical alquílico insubstituído, con 1 a 8 átomos de carbono, o un radical fe-

20.

nílico insubstituído o no ionógenamente substituído; con la limitación de que R, en el caso de ser n = 2, representa un radical alquílico insubstituído R', con 1 a 8 átomos de carbono, y en el caso de ser n = 1, representa un radical



340595

fenílico R", insustituido o no ionógenamente substituído.

5. En calidad de substituyentes no ionógenos en el radical fenilénico Ph o respectivamente en el radical fenílico R", entran en cuenta, por ejemplo, los halógenos flúor, cloro o bromo, pero sobre todo los grupos de alquilo inferior, como el grupo metílico y el etílico. De preferencia, sin embargo, el radical fenilénico o fenílico no está ulteriormente substituído.

10. En calidad de radical alquílico insustituído, con 1 a 8 átomos de carbono, R o R' significan, por ejemplo, el grupo de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario y terciario, amilo secundario y normal, n-hexilo o n-octilo.

15. Con ventaja, de Y₁ e Y₂, una Y representa el grupo amínico y la otra Y representa el grupo hidroxílico; y, en particular, Y₁ representa el grupo hidroxílico e Y₂ representa el grupo amínico.

20. En calidad de halógenos, A₁ y A₂ representan en particular cloro, pero también bromo. En calidad de grupos de alquilo inferior, A₁ y A₂ significan, por ejemplo, isopropilo o etilo, pero sobre todo metilo. De preferencia, sin embargo, A₁ y A₂ representan hidrógeno.

25. Como ejemplos de 1-amino-4-hidroxi-antraquinonas de la fórmula I utilizables según el invento cabe se-



340595

ñalar:

- la 1-amino-4-hidroxi-antraquinona,
- la 1,5-diamino-4,8-dihidroxi-antraquinona,
- la 1,8-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona,
- 5. la 1,5-diamino-4,8-dihidroxi-6,7-dicloro-antraquinona,
- la 1,5-diamino-4,8-dihidroxi-2-metil-antraquinona,
- la 1,5-diamino-4,8-dihidroxi-2-cloro-antraquinona y
- la 1,5-diamino-4,8-dihidroxi-2-bromo-antraquinona.

En el procedimiento de este invento también pueden emplearse
10. a menudo con ventaja mezclas de estos compuestos.

En calidad de tioéteres fenílicos de la fórmula II utilizables según el invento son aptos, por ejemplo:

- el tioéter fenilmetílico,
- el tioéter feniletílico,
- 15. el tioéter fenil-n-propílico,
- el tioéter fenil-isopropílico,
- el tioéter fenil-n-butílico,
- el tioéter fenil-butílico secundario
- el tioéter fenil-isobutílico,
- 20. el tioéter fenil-n-amílico

y asimismo

- el tioéter (2-metilfenil-1)-metílico,
- el tioéter (3-metilfenil-1)-metílico,
- el tioéter (4-metilfenil-1)-metílico,
- 25. el tioéter (4-metilfenil-1)-otílico,



340595

el tioéter (2-clorofenil-1)-metílico,
el tioéter (2-bromofenil-1)-metílico,
el tioéter (4-bromofenil-1)-metílico y
el tioéter (2-clorofenil-1)etílico.

5. En ocasiones pueden utilizarse también mezclas de estos tioéteres fenílicos.

La oxidación de las 1-amino-4-hidroxi-antraquinonas de la fórmula I para convertirlas en las correspondientes quinonimidas adicionables se efectúa por métodos ya de sí conocidos, en solución o suspensión ácidas, por ejemplo en ácido sulfúrico al 60 a 100 %, con agentes de oxidación como el dióxido de manganeso, el dióxido de plomo, el ácido crómico o el persulfato potásico, a temperaturas de 10 a 30° C.

15. La reacción de las quinoniminas de las 1-amino-4-hidroxi-antraquinonas de la fórmula I con los dioéteres fenílicos de la fórmula II para formar una mezcla conforme al invento de colorantes antraquinónicos de la fórmula III se efectúa en solución ácida, por ejemplo en ácido fosfórico, ácido polifosfórico o, de conveniencia, en ácido sulfúrico diluido, mientras que en ácido sulfúrico concentrado no se produce prácticamente ninguna transformación. Una modalidad preferida de la realización del procedimiento de este invento consiste en efectuar la reacción del tioéter fenílico con la quinonimina en ácido sul-



340595

- fúrico, que ventajosamente esté diluído con agua o con disolventes orgánicos miscibles con el agua, o mezclas de ellos, hasta un contenido de 50 a 80 %, a temperaturas de -30 a +50° C, pero preferentemente de 5 a 20° C. En calidad de
5. disolventes orgánicos miscibles con el agua están indicados sobre todo los ácidos grasos inferiores, como el ácido acético, los acetales cíclicos, como el dioxano, y asimismo el dióxido de tetratiofeno.
- Los productos de reacción que así se originan pueden precipitarse vertiendo la mezcla en agua o
10. en disolventes orgánicos inertes, miscibles con el agua, como el ácido acético o los alcoholes inferiores, y de conveniencia aislarse por filtración. Las nuevas mezclas de colorantes antraquinónicos de la fórmula III conforme a este invento se obtienen entonces ventajosamente a partir de
15. estos productos de reacción, que eventualmente contienen todavía productos finales, por suspensión del producto aislado (por ejemplo, en forma de material húmedo del filtro de succión) en agua helada y adición, en medio ligeramente
20. ácido hasta alcalino, de reactivos nucleófilos, como compuestos inorgánicos y orgánicos con azufre aninoide, en particular sulfuros, hidrosulfuros, tiosulfatos y tiofenolatos solubles en agua; sales solubles en agua de alcoholes y fenoles; hidróxidos inorgánicos solubles en agua, haluros
25. (por ejemplo, yoduros, bromuros y cloruros) solubles en

340595



agua, acetatos solubles en agua; y asimismo aminas orgánicas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo n-butilamina, etanolamina, piperidina y piridina, lo mismo que amoníaco, en cuyo caso se prefieren los compuestos que al mismo tiempo presentan propiedades reductoras, como sobre todo los sulfuros, hidrosulfuros, tiosulfatos y yoduros solubles en agua. De conveniencia, esta reacción se efectúa a temperaturas de 60 a 100° C aproximadamente.

De la suspensión acuosa pueden obtenerse, por ejemplo mediante filtración, las nuevas mezclas de colorantes antraquinónicos. Los productos aislados y secados pueden, si se quiere, purificarse mediante recristalización o cromatografía,

La composición de las mezclas de colorantes antraquinónicos a que se refiere este invento depende de la naturaleza del tioéter fenílico de fórmula II empleado en la reacción y particularmente de la naturaleza del radical R disociable parcialmente en las condiciones de reacción, Se ha descubierto en este punto que, por ejemplo en la reacción de las quinoniminas utilizables según el invento con tioéteres alquil-fenílicos, la proporción del colorante correspondiente a la fórmula III con $n = 2$ aumenta a medida que crece el índice de carbono del radical alquílico R del tioéter fenílico empleado. Así, por ejemplo, en la reacción con tioéter metil-fenílico de la quinonimina re-



340595

sultante de la 1,5-diamino-4,8-dihidroxi-antraquinona, la proporción del colorante correspondiente a la fórmula III con $n=2$, respecto al total de la mezcla de colorantes que se origina en la reacción, es aproximadamente del 5%.

15. Pero si en esta reacción se reemplaza al tioéter metilfenílico por el tioéter propil-fenílico, la proporción del colorante correspondiente a la fórmula III con $n=2$ se incrementa hasta alrededor del 50 %.

De conveniencia, las mezclas de colorantes antraquinónicos conformes a este invento se ponen en forma finamente dividida por multario con agentes dispersantes tensioactivos. Dispersantes aptos para ello son, por ejemplo, los aniónicos, como los sulfatos de alquilarilo. Los productos de condensación de formaldehido con ácidos naftalinsulfónicos y los sulfonatos de lignina, o aún los no ionógenos, como los éteres de alcoholes grasos o los éteres superiores alquilfenolpoliglicólicos.

La multuración con tales dispersantes de las mezclas de colorantes antraquinónicos de este invento se efectúa preferentemente con adición de agua. Las pastas acuosas de colorante que así resultan y que contienen las mezclas de colorantes antraquinónicos en forma finamente dividida pueden emplearse directamente para tefir o convertirse por métodos conocidos, mediante secado conservador, en polvos sin polvillo.



340595

En tales preparaciones, las mezclas de colorantes antraquinónicos de este invento son aptas para teñir material de fibra orgánico e hidrófobo en dispersión acuosa, por ejemplo para teñir fibras de éster de celulosa, como di- a 2,5- o tri-acetato de celulosa, pero de preferencia para teñir fibras textiles a base de ésteres polímeros de ácidos dicarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes, como el tereftalato de poliglicol, el isoftalato de poliglicol o el tereftalato de poli-(1,4-ciclohexandimetilol). Sobre estas fibras dan tinturas uniformes de color violado y especialmente de un azul puro, que tienen muy buena solidez al lavado, al batanado, a la sublimación, a la luz, al frote, al sudor, a los disolventes, al sobrelaqueado, el decatizado y a los gases de escape. Además, las mezclas de colorantes antraquinónicos de este invento reservan bien las fibras vegetales y animales, en particular el algodón.

de
Las mezclas/colorantes antraquinónicos de este invento pueden, sin embargo, emplearse asimismo muy bien para teñir fibras de poliolefina, y en particular para teñir fibras de polipropileno.

Además, las mezclas de colorantes antraquinónicos de este invento pueden producir tinturas valiosas sobre las fibras de poliamida, como poliamida 6, 66 y 11, y sobre las fibras de poliacrilonitrilo.



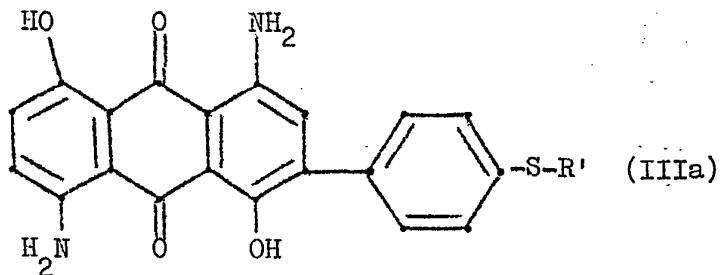
340595

La tinción de fibras de tereftalato de poliglicol con dispersiones acuosas de las mezclas de colorantes antraquinónicos de este invento se efectúa preferentemente a temperaturas superiores a 100° C, bajo presión.

5. Pero la tinción puede realizarse también al punto de ebullición del baño tintóreo, en presencia de transmisores de color, o sea los llamados "carriers", como el fenilfenol, los compuestos policlorobencénicos o agentes auxiliares semejantes.
10. Se obtienen igualmente tinturas muy buenas, si se impregnan estas fibras con dispersiones acuosas concentradas de las mezclas de colorantes de este invento y luego se exprime, se seca y por último se fija a temperaturas de 180 a 210° C.
15. Nuevas y sumamente valiosas mezclas de colorantes antraquinónicos que reúnen en sí excelente poder de fijación y de estructuración sobre las fibras de tereftalato de poliglicol y además muy buenas propiedades de solidez, en particular muy buena solidez a la luz y a la sublimación, constan de:
 - a) 5 a 50 % de un colorante de la fórmula IIIa



340595

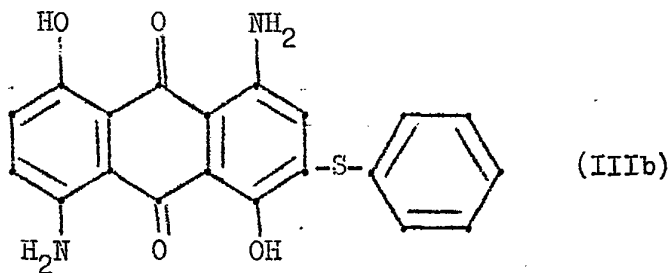


en la que

R' significa un radical alquílico insustituído,
con 1 a 4 átomos de carbono,

y

10. b) 50 a 95 % de un colorante de la fórmula IIIb



20. Las mezclas de colorantes antraquinónicos de este invento constituyen en estado puro sustancias profundamente coloreadas, cristalinas y bronceantes. Se distinguen de los colorantes antraquinónicos de la fórmula



340595

- III con $n = 1$ conocidos previamente, que, por ejemplo, se obtienen con mal rendimiento por reacción de halogen-antraquinonas correspondientes con tiofenoles, por un poder fundamentalmente mejor de fijación y de estructuración
5. sobre las fibras de tereftalato de poliglicol y de poliolefina, y en particular a las fibras de polipropileno, y por un poder muy bueno de penetración del tinte.

- Las mismas ventajas presentan también las mezclas de colorantes antraquinónicos de este invento
10. frente a los análogos de oxígeno correspondientes a la fórmula III con $n = 2$ y sus mezclas.

- Otra ventaja de las mezclas de colorantes antraquinónicos de este invento respecto a los colorantes o a las mezclas de colorantes comparables que se conocían antes consiste en que son aptas para el procedimiento
15. tintóreo llamado Thermosol, el cual exige como condición previa una gran solidez a la sublimación. En este empleo proporcionan también tinturas uniformes de color violado y de color azul sumamente puro, sólidas al frote. Por otra
20. parte, las oscilaciones de la temperatura de fijación que son corrientes en la práctica carecen de influencia apreciable sobre el matiz y la intensidad cromática de las tinturas. Además, las mezclas de los colorantes antraquinónicos de este invento presentan buena estabilidad en el
25. baño y a la ebullición y, en combinación con ciertos colo-



340595

rantes azoicos de dispersión amarillos, se evita el em-
caldecimiento que se presenta la mayoría de las veces del
componente amarillo al ser expuestas a la luz las tinturas
respectivas.

5. Las mezclas de colorantes antraquinónicos
de este invento son también aptas para teñir acetatos de
celulosa, tereftalato de poliglicol, poliamidas y poliolefinas
en la masa. Gracias a su buena solubilidad en los disol-
ventes orgánicos, como la acetona o el cloroformo, pue-
den emplearse asimismo en los barnices y en los colores
de estampación.

10. Los Ejemplos que siguen ilustran el invento,
En estos Ejemplos, las temperaturas están expresadas en gra-
dos centígrados. La expresión "tereftalato de poliglicol"
designa, por ejemplo, las fibras textiles que se conocen
con los nombres comerciales de "Terylene", "Kodel",
15. "Vycron", "Dracon", "Diolen" y "Trevira".



340595

EJEMPLO 1

- Se disuelven 10,8 g de 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-antraquinona en 200 g de ácido sulfúrico (al 96 %), se enfría la solución hasta +5° y se la trata, agitando y en el curso de unas dos horas, con 6,5 g de dióxido de manganeso finamente molido. Después de dos horas más de agitación a 5°, se filtra la solución, se lava el residuo del filtro con 130 g de ácido sulfúrico (al 96 %), y refrigerando hasta 5-10°, se trata el filtrado con 167 cc de agua. A continuación se instila en el filtrado, a temperatura de 10 a 15° y agitando, una solución de 6 g de tioanisol en 60 cc de ácido acético glacial. Terminada la reacción, se separa por filtración la 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-antraquinona segregada y se precipita por dilución del filtrado con agua helada el producto de adición disuelto. Se separa por filtración el precipitado, se suspende en agua helada el material del filtro de succión, se le neutraliza con solución de carbonato sódico, se le trata con 15 g de sulfuro sódico (al 100 %) se calienta durante una hora a 85, se filtra, se lava y se seca. Se obtienen 11 g de un producto negro azulado, que se disuelve en los disolventes orgánicos (por ejemplo, etanol o acetona) dando coloración azul pura, y en el ácido sulfúrico concentrado, dando coloración pardo rojiza. El producto cristaliza en cloro-



= 16 =

340595

benceno en forma de prismas largos, hexagonales y bronceantes.

- En dispersión acuosa, la nueva mezcla de colorantes tiñe el material de fibra a base de tereftalato de poliglicol, acetato de celulosa o polipropileno con tonos azules puros. Tiene excelente poder de fijación a dichas fibras. Las tinturas presentan muy buena solidez a la humedad y a la luz; las obtenidas sobre tereftalato de poliglicol se distinguen además por buena solidez a la sublimación y por una intensidad de colorido notablemente alta.
- 5.
- 10.

- Se obtiene una mezcla de colorantes semejante si en este ejemplo, en lugar de los 15 g de sulfuro sódico, se emplean cantidades equivalentes de las sustancias siguientes: yoduro potásico, bromuro sódico, cloruro sódico, piperidina, tiosulfato sódico o tiofenolato sódico.
- 15.

EJEMPLO 2

- Si en el Ejemplo 1 se emplea, en lugar de 10,8 g de 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-antraquinona, cantidades equivalentes de 1,8-dihidroxi-4,5-diamino-antraquinona y se procede en lo demás tal como está indicado en el Ejemplo, se obtiene una mezcla de colorantes que tiñe las fibras de tereftalato de poliglicol con tonos azules sólidos a la
- 20.



340595

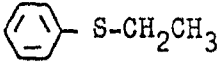
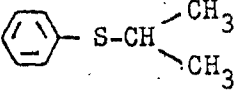
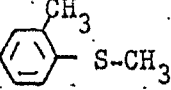
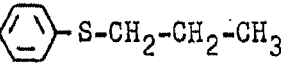
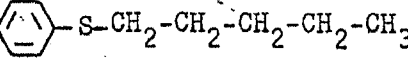
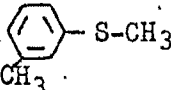
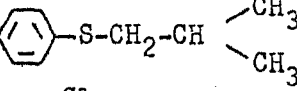
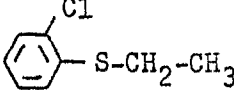

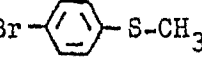
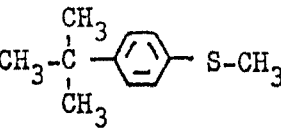
sublimación y a la luz.

- Se obtienen mezclas de colorantes con propiedades semejantes, si en lugar de los 6 g de tioanisol, se hacen reaccionar en las condiciones que se han descrito en el Ejemplo cantidades equivalentes de los tioéteres fenílicos indicados en la columna 2 de la tabla I que sigue. En dispersión acuosa, estas mezclas tiñen las fibras de tereftalato de poliglicol con los matices, igualmente sólidos a la sublimación y a la luz, que se reseñan en la columna 3 de dicha tabla.
- 5.
 - 10.



340595

Tabla

Nº	Tioéter fenílico	Matiz de la tintura sobre las fibras de tereftalato de poliglicol
		azul puro
5.		id.
		id.
		id.
10.		azul rojizo
		azul puro
15.		azul rojizo puro
		azul puro
		id.
20.		id.
13		id.



= 19 =

340595

EJEMPLO 14

- Procediendo de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, se oxidan 10,8 g de 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-antraquinona convirtiéndola en quinonimina, se
5. filtra y se trata la solución con agua, mientras se refrigera. En esta solución diluida de quinonimina se instila a continuación, a temperaturas de 5 a 10° y en el curso de 1½ horas, una emulsión obtenida por agitación intensa de 100 g de éter n-butil-tiofenílico con 40 g de ácido sulfúrico (al 60 %) y 0,2 g de éter. oleilpoliglicólico. Al
10. cabo de 15 minutos más, se trata con hielo la mezcla reaccional, se separa por filtración el producto precipitado y se trata éste seguidamente con sulfuro sódico, de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.
15. Se obtienen 15 g de una mezcla de colorantes de color negro azulado, que se disuelve en los disolventes orgánicos (por ejemplo, etanol o cloroformo) dando coloración azul pura, y en ácido sulfúrico al 80%, dando coloración roja. La mezcla, en dispersión acuosa, tiñe las
20. fibras de tereftalato de poliglicol, de acetato de celulosa o de polipropileno con matices azules rojizos puros. Se distingue por extraordinario poder de fijación y estructuración sobre el tereftalato de poliglicol, así como por buena solidez a la humedad, a la sublimación y a la luz.



340595

EJEMPLO 15

- Se disuelven en 150 g de óleum (1 % de SO_3) 9,6 g de 1-amino-4-hidroxi-antraquinona, se enfría la solución hasta 0° y, agitándola, se la trata en el curso de
5. una hora con 9 g de MnO_2 (al 85 %). Al cabo de 30 minutos más de agitación a 0° , se filtra la solución, se lava el residuo del filtro con 90 g de óleum (1 % de SO_3) y se diluye despacio el filtrado, a temperatura de -5 a 0° , con 250 g de ácido acético glacial. En esta solución diluí-
10. da se instila a continuación, a temperaturas de -5 a 0° y agitando, una solución de 6 g de tioanisol en 30 g de ácido acético glacial. Al cabo de 2 horas de agitación a temperatura de 0 a 3° , se vierte la mezcla en hielo, se aísla el producto y se trata con sulfuro sódico de la
15. manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. El producto bruto, impurificado de 1-amino-4-hidroxi-antraquinona, se purifica mediante cromatografía en una columna con óxido de aluminio básico de actividad II y empleando como eluyente una mezcla de 90 % de cloroformo y 10% de metanol.
20. El colorante se disuelve en los disolventes orgánicos, como el cloroformo o el etanol, dando coloración violado azulada, y en dispersión acuosa tiñe el material de fibra de tereftalato de poliglicol con tono intenso de un violado azulino



340595

Si en este ejemplo, procediendo en lo demás de la misma manera, se emplea, en lugar de los 9,6 g. de 1-amino-4-hidroxi-antraquinona, la cantidad equivalente de uno de los compuestos antraquinónicos indicados en la Tabla II que sigue, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de tereftalato de poliglicol con los matices, igualmente sólidos a la sublimación y a luz, que se reseñan en la columna 3 de dicha Tabla.

Tabla II

Nº	Compuesto antraquinónico	Matiz de la tintura sobre fibras de tereftalato de poliglicol
10. 16		azul
17		azul
15. 18		escarlata



340595

EJEMPLO. 19

- Se dispersan en 4000 cc de agua, que contienen 12 g de o-fenilfenolato sódico y 12 g de fosfato de diamonio, 0,5 g del colorante obtenido según el Ejemplo
5. 14 y se introducen en este baño tintórico 100 g de hilo de tereftalato de poliglicol. Se tiñe durante $1\frac{1}{2}$ horas a 95-98°. Luego se enjuaga el hilo y se le lava a fondo con lejía diluída de sosa cáustica y con un producto de condensación a base de ácido naftalinsulfónico y formaldehído. Se obtiene una tintura azul rojiza, pura y sulfónica lavado,
10. a la luz y a la sublimación.

- Si en este Ejemplo se reemplazan los 100 g de hilo de tereftalato de poliglicol por 100 g de tejido de triacetato de celulosa, se tiñe en las condiciones que se han citado y a continuación se enjuaga con agua, se obtiene una tintura azul rojiza, de muy buena solidez al lavado y a la sublimación.
- 15.

EJEMPLO. 20

- En un aparato para estampación, se suspende finamente 1 g del colorante obtenido según el Ejemplo 1,
20. finamente molido, en 2000 cc de agua que contiene 4 g de éter oleilpoliglicólico. Se ajusta el pH del baño tintórico



340595

a 5-5,5 con ácido acético y se introducen entonces en él, a 50°, 100 g de tejido de tereftalato de poliglicol. Se calienta a 140° en el curso de 30 minutos y se tiñe durante 50 minutos a dicha temperatura. Luego se enjuaga el tejido con agua, se le enjabona y se le seca. Se obtienen así una tintura azul pura, de excelente solidez al lavado, al sudor, a la luz y a la sublimación.

Los colorantes que se describen en los otros Ejemplos dan, por este procedimiento, tinturas de calidad equiparable:

EJEMPLO 21

Se impregna en un fulard de tejido de tereftalato de poliglicol (como el "Dracon" de la firma E.J. Du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware, Estados Unidos), a 40°, con un baño de la composición siguiente:

20 g del colorante obtenido según el Ejemplo, finalmente disperso en

77,5 g de alginato sódico

20 g de trietanolamina

20 g de éter octilfenol-poliglicólico y

900 de de agua.



340595

El tejido, exprimido hasta un contenido del 100 % aproximadamente de líquido de impregnación, se seca a 1000° y a continuación se fija durante 30 segundos a temperatura de 210°. Se enjuaga con agua el género teñido,

5. se le enjabona y se le seca. En estas condiciones se obtiene una tintura azul sólida al lavado, al frote, a la luz y a la sublimación.

- Los colorantes que se han descrito en los otros Ejemplos da, por este procedimiento, tinturas de propiedades semejantes.
- 10.

EJEMPLO 22

- Se añaden 0,8 g del colorante obtenido según el Ejemplo 1, finamente disperso, a 2500 cc de agua que contienen 1,5 g de éter oleilpoliglicólico y 1,5 g de sulfato de amonio. Se introducen en el baño tintóreo, a 50°
15. 100 g de hilo de polipropileno (como el "Polycrest SDR-1", de la firma US-Rubber Co., de Winsboro, South Carolina, Estados Unidos), se calienta a 100° en el curso de 30 minutos y se tinte durante una hora a dicha temperatura. Luego se enjuaga el hilo con agua caliente y se le seca. Se obtiene una tintura azul intensa, de muy buena solidez a la luz, al lavado y a los gases de escape.
 - 20.



340595

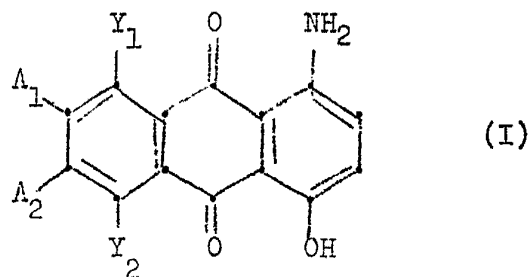
N O T A

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. 7122/66 del 17 de Mayo de 1966 y 2189/67 del 15 de

5. Febrero de 1967.

1. Procedimiento para preparar mezclas de colorantes antraquinónicos de difícil solubilidad en agua, caracterizado por oxidarse una 1-amino-4-hidroxi-antraquinona de la fórmula I

10.



15. en la que

A₁ y A₂ significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno o un grupo alquílico in-



340595

ferior,

mientras que

5. Y_1 e Y_2 significan hidrógeno, o bien de Y_1 e Y_2 una Y significa el grupo amínico y la otra Y significa el grupo hidroxílico,

para convertirla en la respectiva quinonimina, y hacerse reaccionar ésta con un tioéter fenílico de la fórmula II



en la que

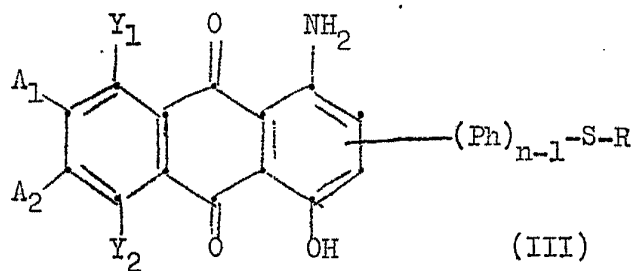
10. Ph significa un radical fenilénico insustituído o no iógenamente sustituido,

mientras que

R' significa un radical alquílico insustituído, de 1 a 8 átomos de carbono,

15. para formar una mezcla de colorantes antraquinónicos de la fórmula

20.





340595

en la que

A_1 , A_2 , Y_1 , Y_2 y Ph tienen el mismo significado que se ha atribuido en las fórmulas I y II,

\underline{n} significa 1 y 2 y

5. R significa un radical alquílico insustituído, de 1 a 8 átomos de carbono, o un radical fenílico insustituído o no ionógenamente sustituido, con la limitación de que R, en caso de ser $\underline{n} = 2$, representa un radical alquílico
10. R' insustituído, de 1 a 8 átomos de carbono, y en caso de ser $n = 1$, representa un radical fenílico R'', insustituído o no ionógenamente sustituido.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de una 1-amino-4-hidroxi-antraquinona de la fórmula I en la que Y_1 representa el grupo hidroxílico e Y_2 representa el grupo amínico.

20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de un tioéter fenílico de la fórmula II en el que Ph significa el radical fenilénico no ulteriormente sustituido y R' significa un radical alquílico de 1 a 4 átomos de carbono,

4. Procedimiento para preparar mezclas de colorantes antraquinónicos de difícil solubilidad en agua



340595

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 de Mayo de 1967
p.a.

JAIME ISERD
[Handwritten signature]

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ