

365499

PATENTE DE INVENCION
=====

Case 2623/a/XI

17/Dr. ZG/BS.

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

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de colorantes
antraquinónicos.

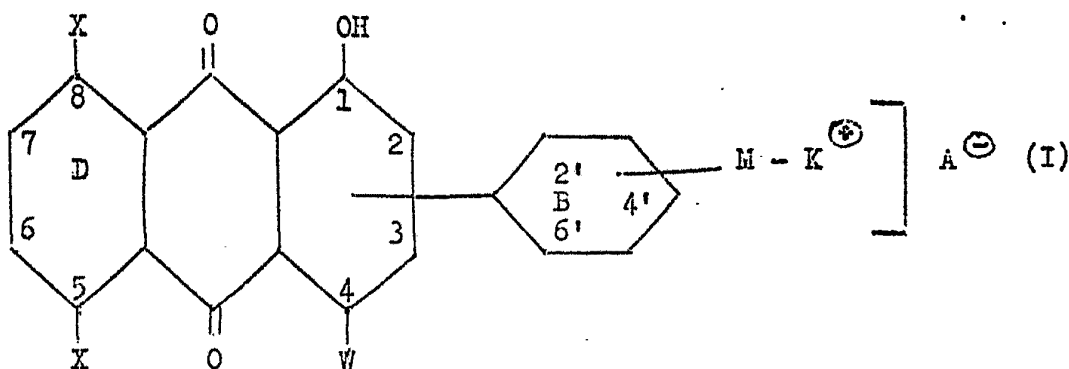
Solicitante SANDOZ, A.G.,
entidad suiza, residente en
Basilea, Suiza.



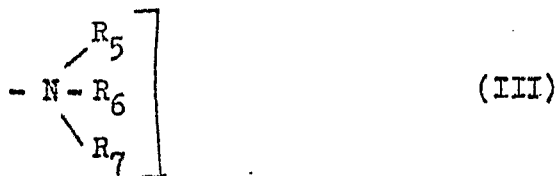
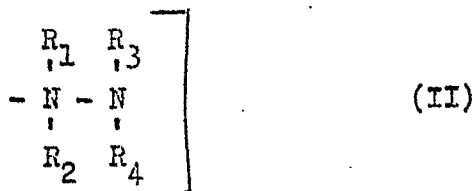
El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos, útiles para el teñido y estampado de material textil, que se compone o contiene polímeros ó copolímeros de acrilonitrilo. Estos colorantes poseen la fórmula general:

5.

colorantes de fórmula



5. en la que M significa un miembro de puente bivalente X significa un radical hidroxilo, nitro o amino, en caso dado sustituido, el otro X significa un radical hidroxilo o amino, en caso dado sustituido, W es el radical nitro o un radical amino en caso dado sustituido, A[⊖] es un anión equivalente al catión del colorante y K[⊕] significa un radical de fórmula:



10. en la que R₁ significa un resto alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituido o junto con R₂ y el N-átomo adyacente un heterociclo, R₂ significa un resto alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituido o junto con R₁ y el N-átomo adyacente un heterociclo, R₃ y R₄ significan hidrógeno o restos iguales o distintos entre sí, en caso dado sustituidos, alquilo o cicloalqui-

15.

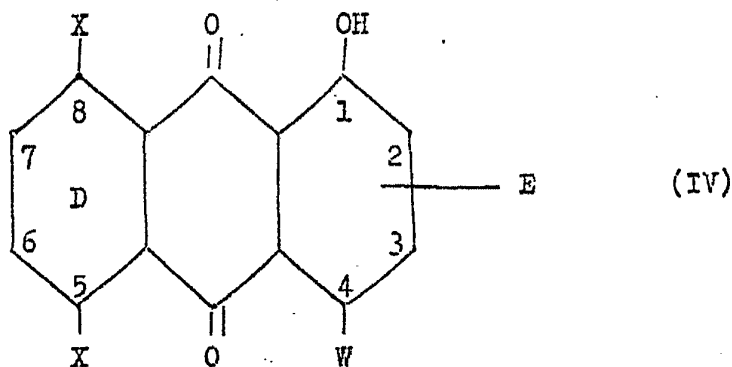


lo, o restos acilo iguales o distintos entre sí y R_5 , R_6 y R_7 significan cada vez hidrógeno o un resto alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituido, R_1 junto con R_3 y/o R_2 junto con R_4 y los N-átomos adyacentes a estos sustituyentes y R_5 y R_6 o R_5 , R_6 y R_7 junto con el N-átomo adyacente pueden formar heterociclos, los anillos B y/o D pueden estar ulteriormente sustituidos y el radical $-M-K^{\oplus}$] está en una de las posiciones 2' o 4'.

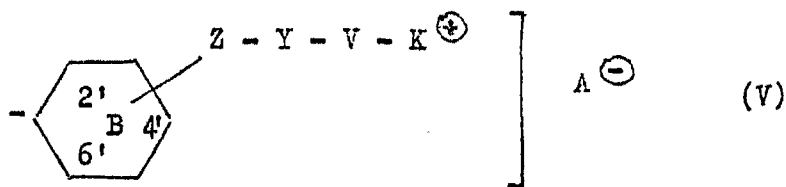
5.

10.

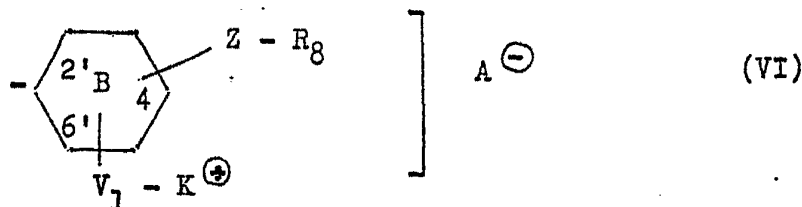
Teñidos especialmente buenos se pueden obtener si se emplean colorantes de fórmula:



en la que E significa un resto de fórmula:



o



en las que Z significa un átomo de oxígeno o azufre, Y representa un enlace directo o un resto arileno, en ca-

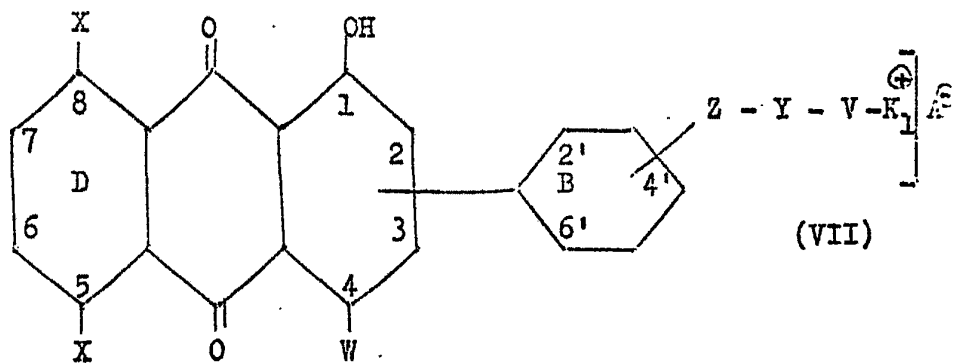
15.



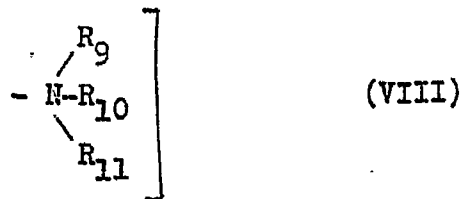
- so dado sustituido, que está enlazado a V directamente o a través de un heteroátomo o un grupo heteroátomo, V significa un resto alquileno, en caso dado sustituido, que puede estar interrumpido por heteroátomos o grupos heteroátomos, V_1 significa un miembro de puente bivalente que está enlazado a K^{\oplus} a través de un átomo de carbono, y R_8 significa un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, los anillos B y/o D pueden estar ulteriormente sustituidos y el radical $-Z-Y-V-K^{\oplus}$] o el radical $-Z-R_8$ está en una de las posiciones 2' o 4'.
- 5.
- 10.

Colorantes antraquinónicos que se pueden emplear en el procedimiento de la invención, incluyen:

- 1.- Los colorantes antraquinónicos básicos, libres de grupos ácido sulfónico, de fórmula:
- 15.



en la que K_1 significa un radical de fórmula (II) o un radical de fórmula:



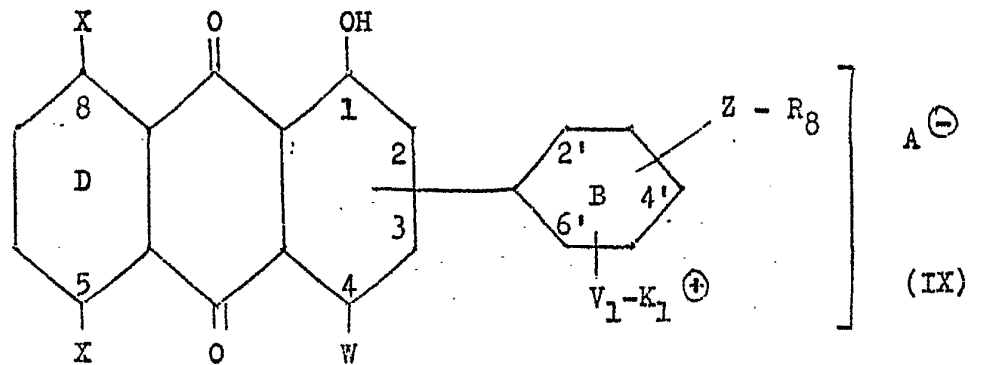
en la que R_9 , R_{10} , R_{11} significan, cada vez un resto al



quilo o cicloalquilo, en caso dado sustituido, y R_9, R_{10} , o R_9, R_{10} y R_{11} junto con el N-átomo adyacente pueden formar un heterociclo, los anillos B y/o D pueden estar ulteriormente sustituidos y el radical $-Z-Y-V-K_1 \oplus$ está en una de las posiciones 2' o 4'.

5.

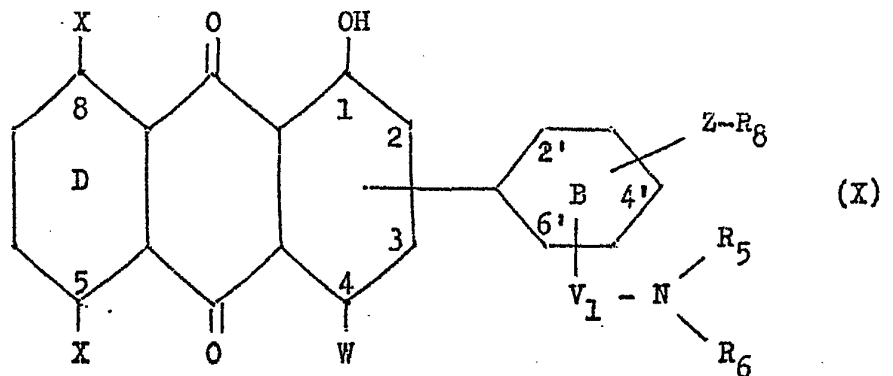
2.- Los colorantes antraquinónicos básicos, libres de grupos ácido sulfónico de fórmula:



en la que el radical $-Z-R_8$ está en una de las posiciones 2' o 4'.

10.

3.- Los colorantes antraquinónicos libres de grupos ácido sulfónico de fórmula:



en la que el radical $-Z-R_8$ está en una de las posiciones 2' o 4', o

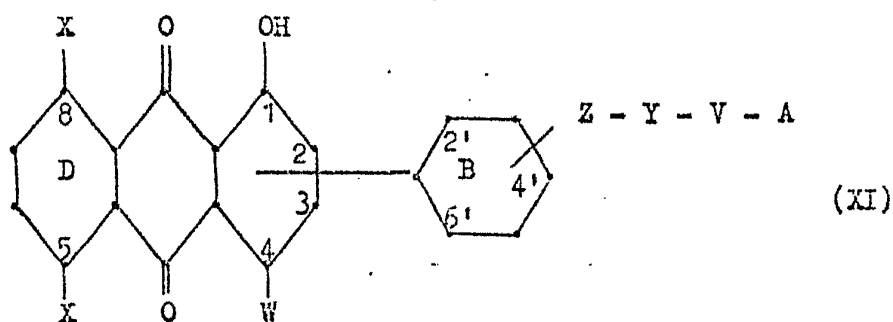
15.

4.- Los colorantes antraquinónicos básicos libres de grupos ácido sulfónico de fórmula (VII) en la que, por lo menos, uno de los símbolos X y W significan un radical alquil- o arilamino, en caso dado ulterio

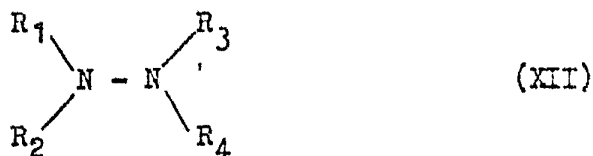


mente sustituido.

Los colorantes de fórmula (VII) se pueden obtener si un compuesto antraquinónico de fórmula



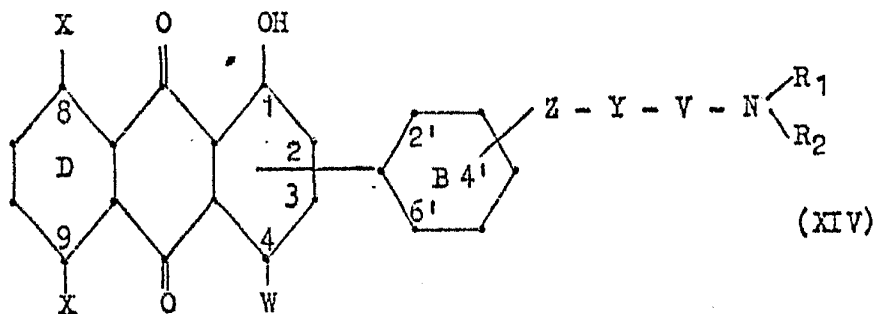
5. en la que A significa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



o con un compuesto de fórmula



b) un compuesto antraquinónico de fórmula



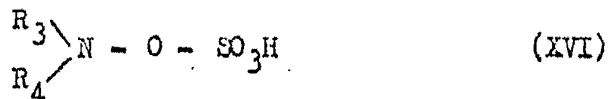
se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



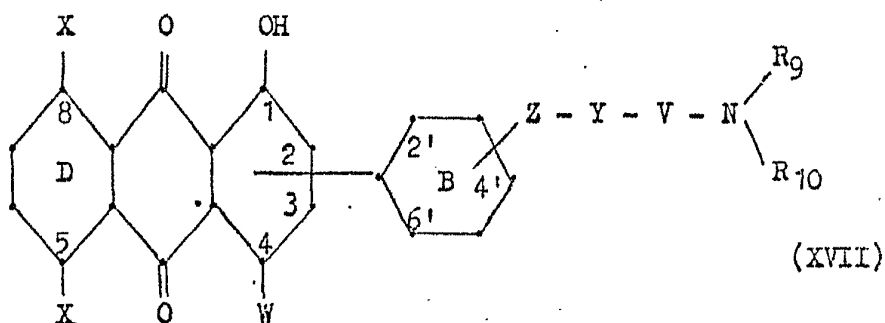
Halogeno-NH₂

(XV)

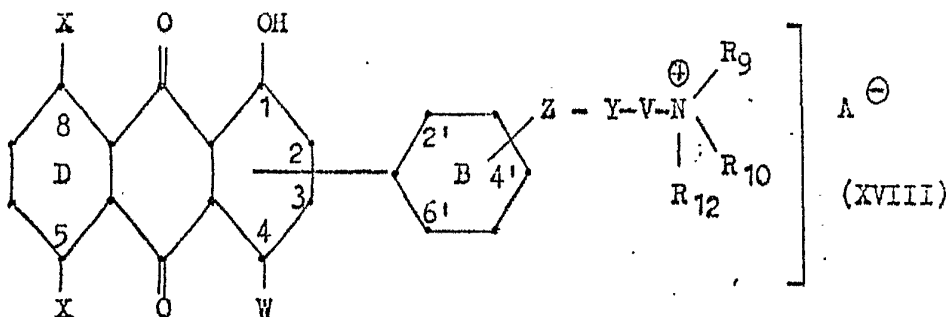
o con un compuesto de fórmula



o si un compuesto antraquinónico de fórmula

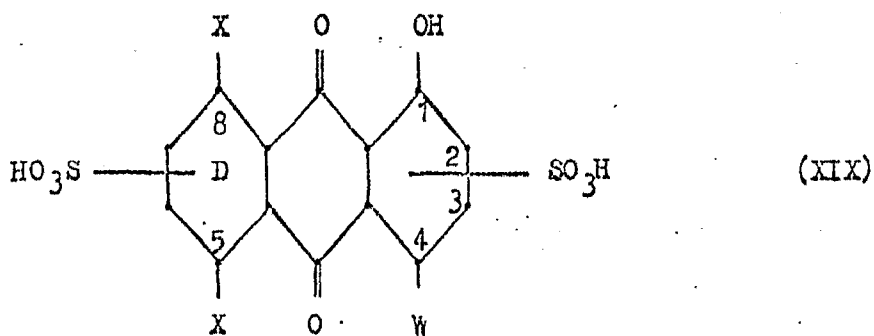


se transforma con un agente de cuaternización en un compuesto de fórmula



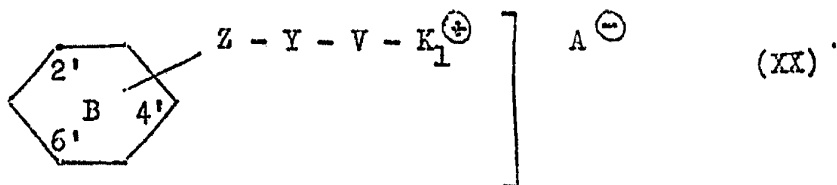
5. en la que R₁₂ significa un resto alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituido.

c) un borato de un compuesto antraquinónico de fórmula

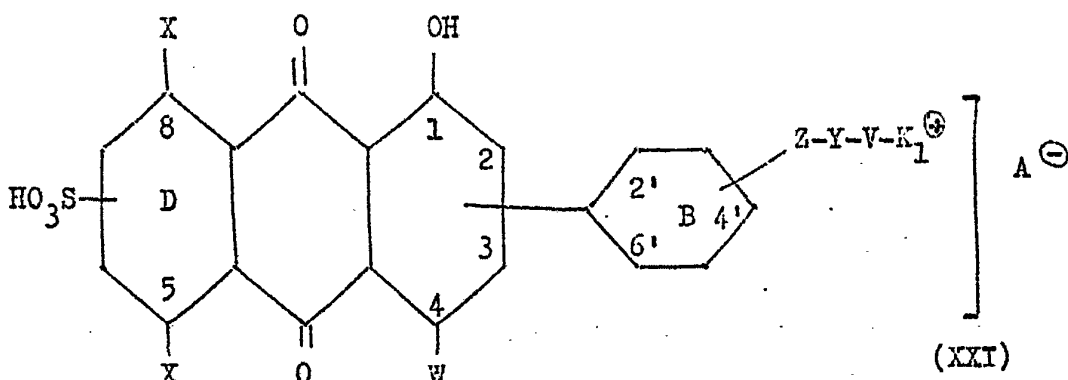




se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



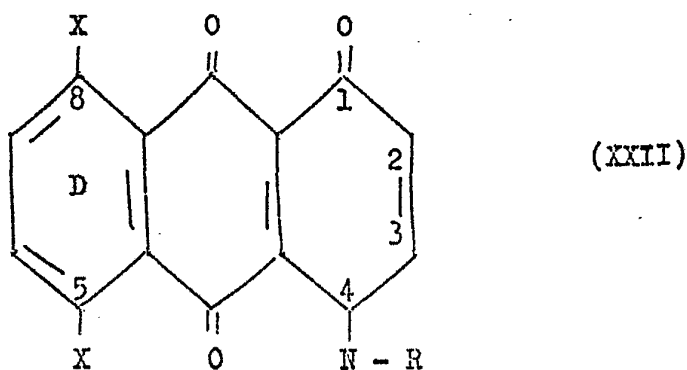
a un borato de un compuesto de fórmula



el radical borato se saponifica y el radical $-SO_3H$ se sustituye por un átomo de hidrógeno o por un radical que no le haga soluble en agua.

5.

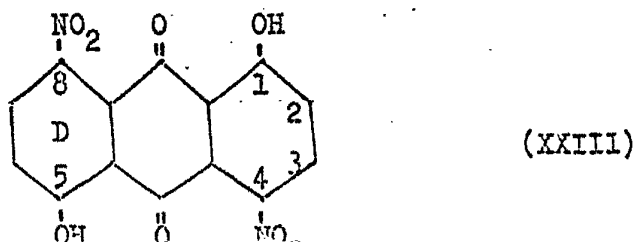
d) un compuesto de fórmula:



en la que R significa hidrógeno o un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (XX),

10.

e) un borato de un compuesto de fórmula



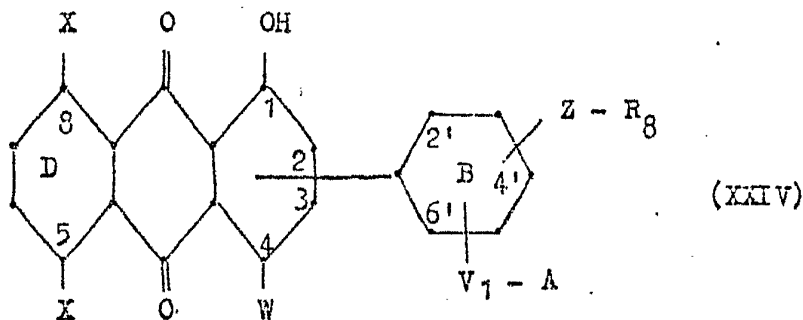


se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (XX), el radical borato se saponifica y, en caso dado, los radicales nitro se reducen a radicales amino.

Los colorantes de fórmula (IX) se pueden obtener si

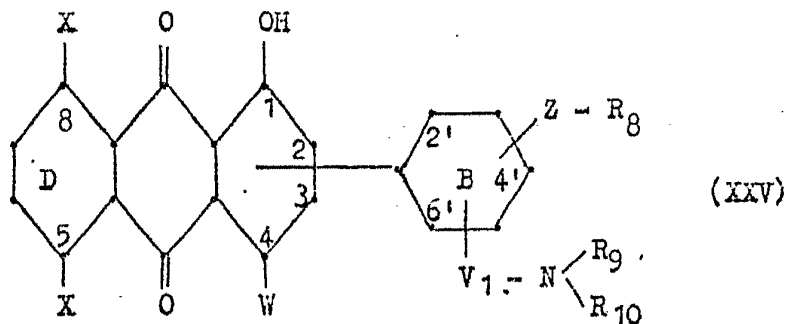
5.

a) un compuesto antraquinónico de fórmula



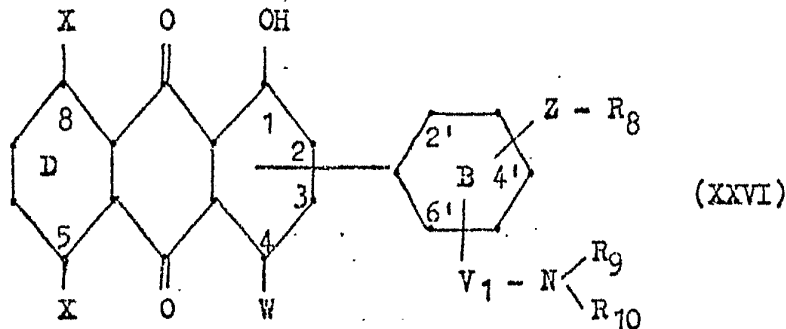
se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (XII) o (XIII),

b) un compuesto antraquinónico de fórmula



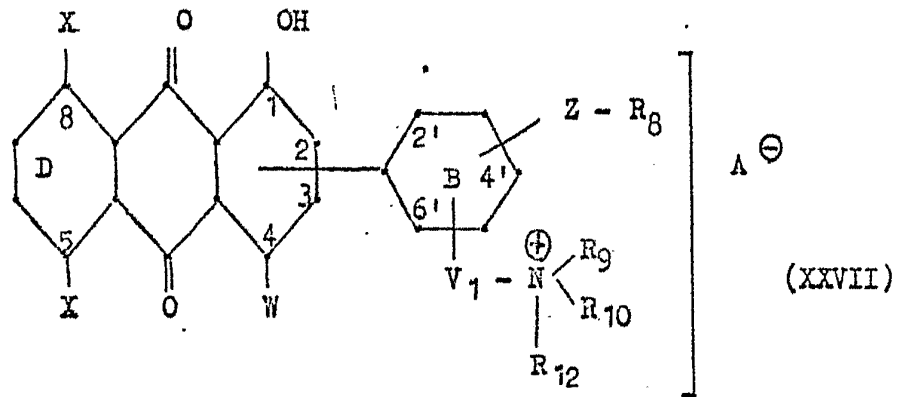
10.

se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (XV) o (XVI), o si un compuesto antraquinónico de fórmula

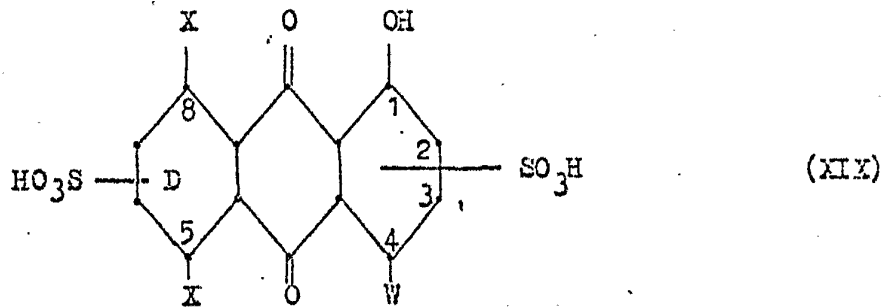




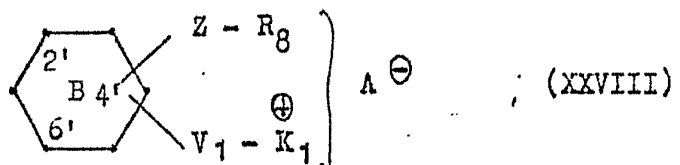
se transforma con un agente de cuaternización en un compuesto de fórmula



c) un borato de un compuesto antraquinónico de fórmula

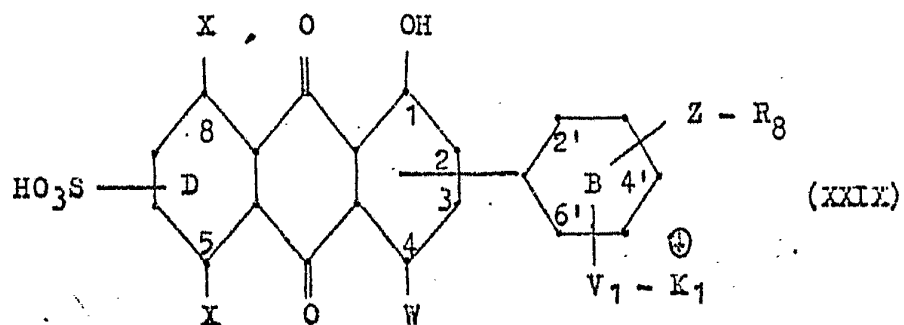


se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



5.

a un borato de un compuesto de fórmula



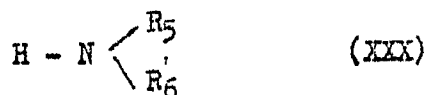


en éste se saponifica el radical borato y el radical $-SO_3H$ se sustituye por un átomo de hidrógeno o por un radical que no le haga soluble en agua,

5. d) un compuesto de fórmula (XXII) se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (XXVIII) o
- e) un borato de un compuesto de fórmula (XXIII) se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (XXVIII), el radical borato se saponifica y, en caso dado, los radicales nitro se reducen a radicales amino.

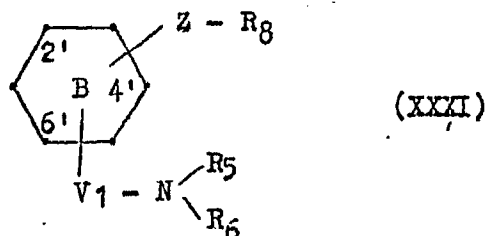
10. Los colorantes de fórmula (X) se pueden obtener si

a) un compuesto antraquinónico de fórmula (XXIV) se hacen reaccionar con un compuesto de fórmula

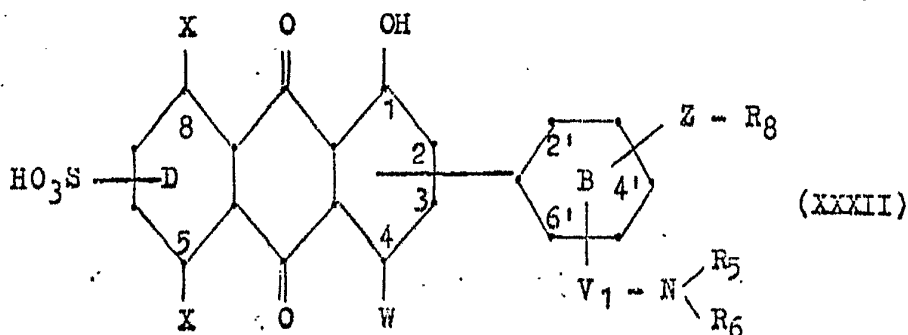


b) un borato de un compuesto de fórmula (XIX) se hace reaccionar con un compuesto de fórmula

15.



a un borato de un compuesto de fórmula



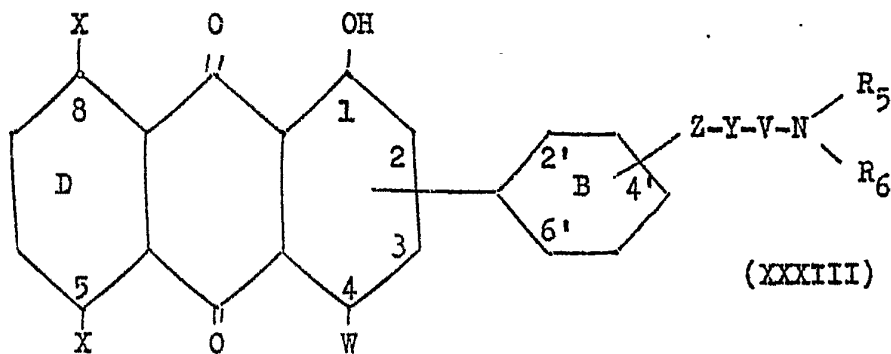


en éste se saponifica el radical borato y en el compuesto de fórmula (XXXII) se sustituye el radical $-SO_3H$ por un átomo de hidrógeno o por un radical que no le haga soluble en agua.

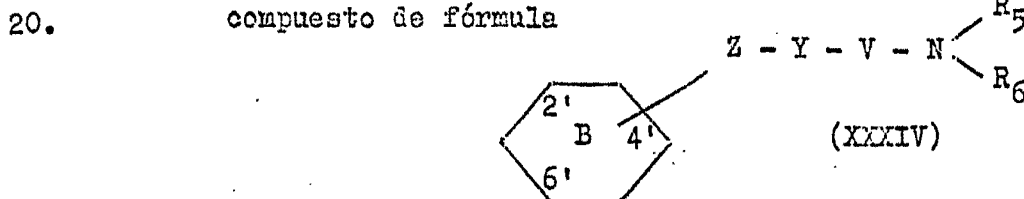
5. c) un compuesto de fórmula (XXII) se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (XXXI),
 d) un borato de un compuesto de fórmula (XXIII) se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (XXXI), en éste se saponifica el radical borato y, en caso dado, los radicales nitro se reducen a radicales amino.
- 10.

Los colorantes de fórmula (VII), en los que por lo menos uno de los símbolos X y W significan un radical alquil- o arilamino, se pueden obtener, si un compuesto antraquinónico de fórmula (VII) en la que, por lo menos, uno de los símbolos X y W significa un radical amino primario, se alquila o arila.

Los colorantes antraquinónicos de fórmula

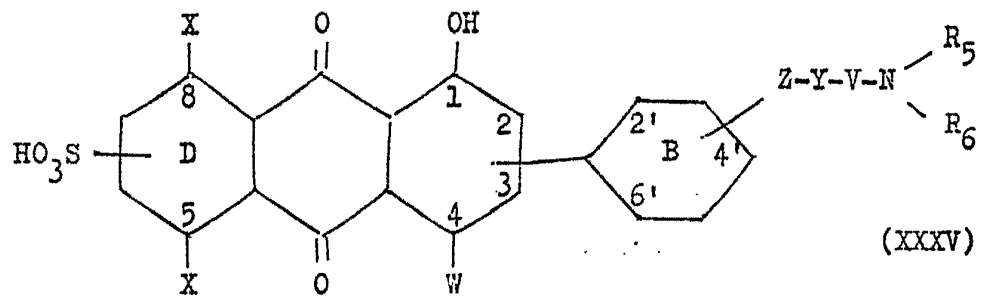


se pueden obtener si un borato de un compuesto antraquinónico de fórmula (XIX) se hace reaccionar con un compuesto de fórmula






a un borato de un compuesto de fórmula



el radical ácido bórico se saponifica y el radical $-SO_3H$ se sustituye por un átomo de hidrógeno o por un radical que no le haga soluble en agua.

5. El resto  está ventajosamente en la posición orto con relación al sustituyente W; pero también puede estar enlazado en la posición orto con relación al radical hidroxilo.

10. Los compuestos de fórmula (XI), en los cuales A significa, por ejemplo, halógeno, se pueden obtener según las indicaciones de la patente francesa nº 1.218.936.

15. Los compuestos de fórmula (XIV) o (XVII) se pueden obtener según las indicaciones del DAS alemana nº 1.228.734.

20. Los compuestos de fórmula (XXIV), en los cuales A significa, por ejemplo, halógeno y R_8 un resto alquilo, se pueden obtener si los colorantes de la patente francesa 1.218.936 se hacen reaccionar, por ejemplo, con N-hidroximetilcloroacetamida.

25. En los compuestos de fórmula (I), (VII) y (IX) se puede sustituir el anión A^- por otros aniones, por ejemplo, con ayuda de un intercambiador de iones. Halógeno significa en todos los casos preferentemente cloro o bromo. Un radical amino, en caso dado sustituido, es



- por ejemplo, un radical de fórmula $-NH-R$, en la que R significa hidrógeno o un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, por ejemplo, un resto alquilo, en caso dado sustituido, con 1 - 12 átomos de carbono, tal como un resto, en caso dado sustituido, metilo, etilo, propilo o butilo, un resto cicloalquilo, en caso dado sustituido, tal como un resto ciclohexilo o metilciclohexilo, un resto aralquilo, en caso dado sustituido, tal como el resto bencilo, o un resto arilo, en caso dado sustituido, tal como el resto fenilo o naftilo.
- 5.
- 10.

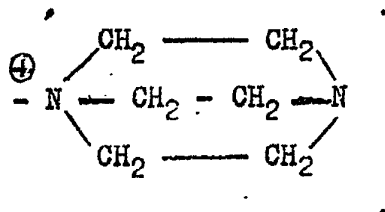
- En el caso de estar estos restos sustituidos, contienen especialmente un radical hidroxilo, un átomo de halógeno o el radical ciano. El resto arilo puede estar también sustituido por alquilo, en caso dado sustituido, o alcoxi. Los restos R_1 hasta R_7 , R_9 hasta R_{12} significan cuando $R_3 - R_7$ no significan un átomo de hidrógeno y R_3 y R_4 no representan un resto acilo, restos alquilo en caso dado sustituidos, con por ejemplo, 1 hasta 6 y preferentemente 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como restos metilo, etilo, propilo o butilo, en caso dado sustituidos, restos cicloalquilo, tales como restos ciclohexilo. En caso de que estos restos estén sustituidos, contienen especialmente un radical hidroxilo, un átomo de halógeno o un radical ciano. Los restos alquilo pueden estar también sustituidos por un resto arilo, por ejemplo, un resto fenilo, es decir, significar un resto aralquilo, por ejemplo, bencilo. Los restos R_1 y R_2 pueden formar, junto con el N-átomo adyacente, un heterociclo, por ejemplo, un anillo pirrolidino, piperazino, morfolino, aziridino o piperidino. El resto R_1
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



puede formar junto con R₃ y/o el resto R₂ junto con R₄ y los N-átomos adyacentes a estos sustituyentes, un heterociclo saturado o sin saturar, ventajosamente de 5 ó 6 miembros, por ejemplo, un anillo pirazolidinico, piridazinic o pirazolinico, por ejemplo, trimetilenpirazolidino o tetrametilen-pirazolidino, etc.

- 5.
- Los restos de acilo R₃ ó R₄ son preferentemente aquellos de formula R₁₃-SO₂- ó R₁₄-CO-, en los cuales R₁₃ significa un resto aromático o un resto saturado o insaturado alifatico o cicloalifatico y R₁₄ hidrógeno o R₁₃. Ambos restos acilo pueden formar, junto con el N-átomo adyacente, un anillo. R₃ ó R₄ puede ser, por ejemplo, formilo, acetilo, propionilo, butirilo, acrililo, cianacetilo, benzilo, metilsulfonilo o fenilsulfonilo, en caso dado sustituido. Los restos R₅ y R₆, así como los restos R₉ y R₁₀ pueden, cada vez junto con el N-átomo adyacente, formar un heterociclo, es decir, por ejemplo, un anillo pirrolidino, piperidino, morfolino, aziridino o piperazino.

- 10.
20. Los restos R₅, R₆ y R₇, así como los restos R₉, R₁₀ y R₁₁ pueden, cada vez juntos con el N-átomo adyacente, formar un heterociclo, por ejemplo, un radical de formula



o representar un anillo piridino.

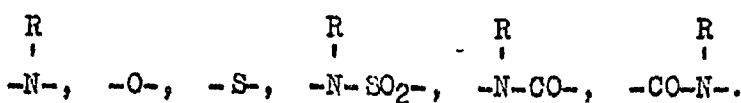
25. Y significa además del enlace directo preferentemente un resto fenileno, en caso dado sustituido. Este puede estar enlazado a V directamente o a través de un heteroc-



tomo o un grupo heteroátomo.

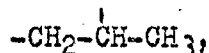
V significa un resto alquileo, en caso dado sustituido, por ejemplo, de cadena recta o ramificada, con, por ejemplo, 1 hasta 12 y preferentemente 1 hasta

5. 4 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por heteroátomos o grupo de heteroátomos. Heteroátomos o grupos heteroátomos son, por ejemplo



10. Como miembros de puente V₁ sean mencionados:

-(CH₂)_p -, en la que p significa el número 1 hasta 6,



-O-(CH₂)_p-, -(CH₂)_p-O-(CH₂)_q- en la que q significa el número 1 hasta 6,

15. -CH₂-CHOH-CH₂-, -(CH₂)_p-O-CO-CH₂-, -(CH₂)_p-NH-(CH₂)_q-,
-CH₂-NH-CO-CH₂-.

Alquilo significa, por lo general, un resto con 1 hasta 6, preferentemente 1 hasta 3 átomos de carbono.

20. Si el resto R_g no representa un átomo de hidrógeno puede tener entonces el mismo significado como R.

Los anillos B y/o D pueden estar ventajosamente ulteriormente sustituidos por sustituyentes que no los hagan solubles en agua. Preferentemente contendrán átomos de halógeno, el radical hidroxilo, radical alquilo de baja molecularidad, o radicales alcoxi, hidroxiarilo o alcoxiarilo.

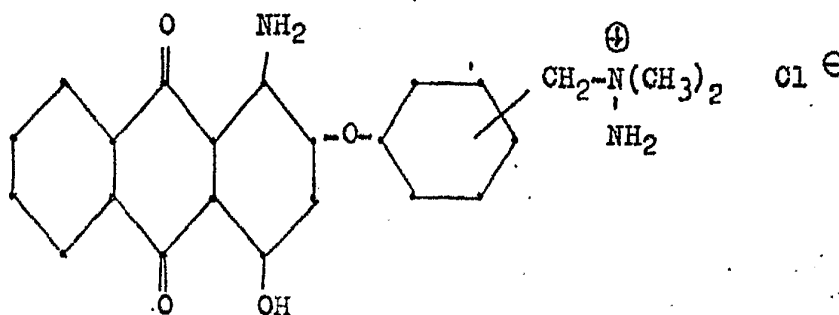
25. Como restos de ácido A entran preferentemente en consideración aquellos de los hidrácidos halogenados: A significa en la mayoría de los casos Cl o Br. Ulteriores restos de ácido A son, por ejemplo, aquellos del ácido
- 30.



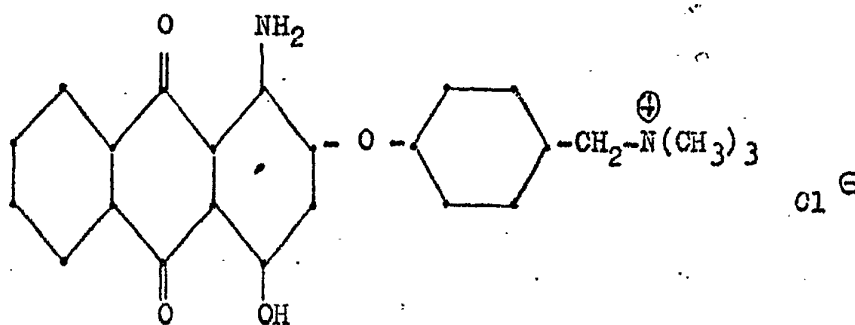
sulfúrico, de un ácido sulfónico o del sulfuro hidrogenado.

5. Bajo el anión A[⊖] se entienden tanto los iones orgánicos como inorgánicos, tales como por ejemplo, los iones halógeno, tal como cloruro, bromuro o yoduro, metilsulfato, sulfato, disulfato, perclorato, fosfato, fosforotungstenomolibdato, benceno- ó naftalinsulfonato, 4-clorobencenosulfonato, oxalato, maleinato, acetato, propionato metanosulfonato, cloroacetato o benzoato, o aniones complejos, tal como, por ejemplo, el de las sales dobles de cloruro de cinc.
- 10.

En la patente belga 630.895 se describe un colorante antraquinónico de fórmula



y en la patente belga 581.785 uno de fórmula



15. que, entre otros, se pueden emplear para el teñido de poliacrilonitrilo.



Es sorprendente que los colorantes de fórmula (I), asimismo teñidos sobre poliacrilonitrilo, tengan una capacidad de síntesis considerablemente mejor y una mejor solidez a la luz.

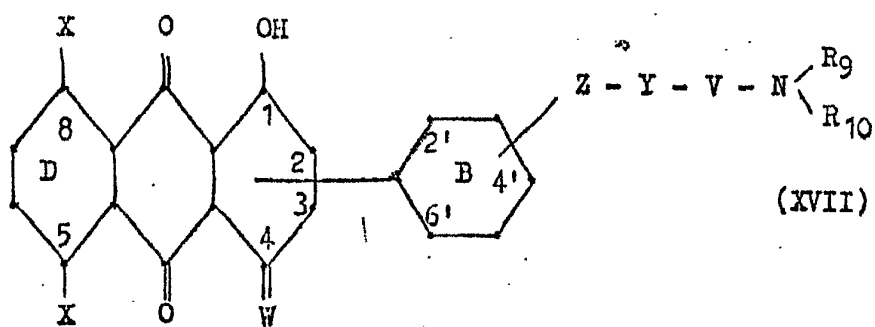
5. La reacción de un compuesto de fórmula (XI) o (XXIV) con un compuesto de fórmula (XII), (XIII) o (XXX) se efectúa preferentemente en un disolvente orgánico y a temperaturas de -50° hasta $+250^{\circ}\text{C}$, ventajosamente a -10° hasta $+120^{\circ}\text{C}$.

10. La reacción se puede realizar también en medio acuoso, en caso dado bajo adición de un disolvente orgánico, o también totalmente sin disolvente a las temperaturas mencionadas.

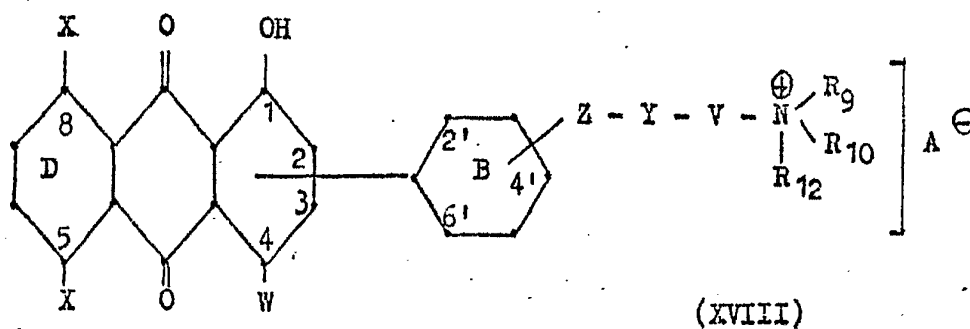
15. La reacción de un compuesto de fórmula (XIV) o (XXV) con una haloamina de fórmula (XV) se efectúa preferentemente en un disolvente orgánico y a temperaturas de -50° hasta $+80^{\circ}\text{C}$. La reacción se puede realizar también en medio acuoso, en caso dado bajo adición de un disolvente orgánico, a las temperaturas mencionadas, pudiéndose emplear la haloamina, o bien en forma gaseosa, o en un disolvente orgánico, o en agua, o en una mezcla de ellos.

20. La reacción de una amina de fórmula (XIV) o (XXV) con un ácido hidroxilamin-O-sulfónico de fórmula (XXVI) se efectúa ventajosamente a temperaturas de -10° hasta $+100^{\circ}\text{C}$.

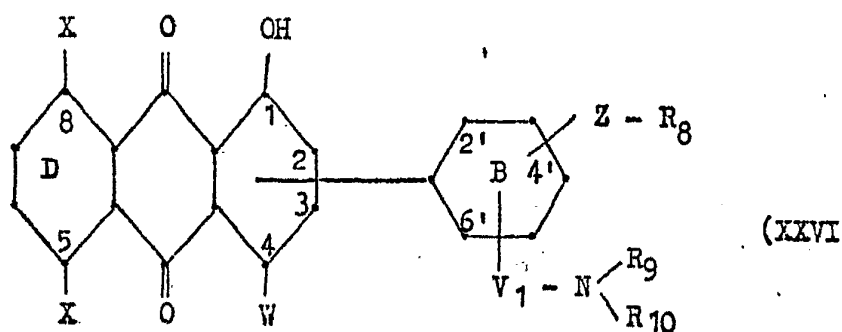
25. La reacción de un compuesto antraquinónico de fórmula



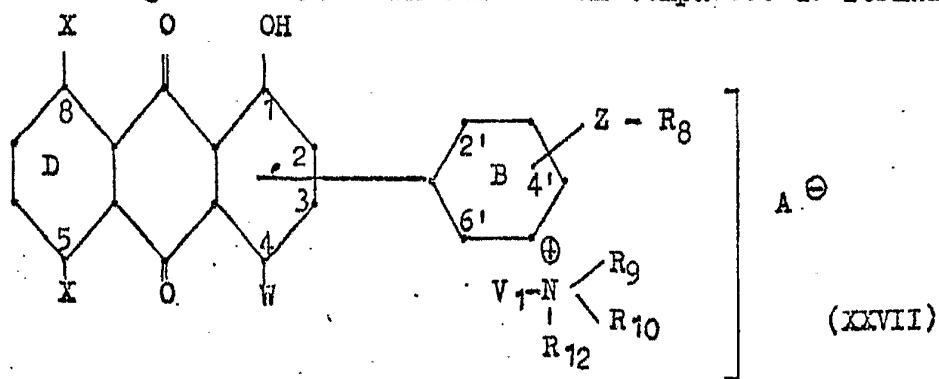
con un agente de cuaternización a un compuesto de fórmula



o de un compuesto antraquinónico de fórmula



con un agente de cuaternización a un compuesto de fórmula



se efectúa preferentemente en un disolvente inerte o, en caso dado, en suspensión acuosa o sin disolvente en un exceso de agente de cuaternización, a temperaturas más ele-



vadas, o en un medio, en caso dado tamponado. Agentes de cuaternización son, por ejemplo, los haluros alquílicos, por ejemplo, el cloruro, bromuro o yoduro metílicos o etílicos, los sulfatos alquílicos, tal como el sulfato dimetílico, las acrilamidas/hidrohaluros, por ejemplo, 5. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2/\text{HCl}$, etc.

La reacción de un compuesto antraquinónico de fórmula (XIX) con un compuesto de fórmula (XX) o (XXVII) o (XXXI) o (XXXIV) a un borato de un compuesto de fórmula 10. (XXI), o bien (XXIX), o bien (XXXII), o bien (XXXV), en estos compuestos la saponificación el radical borato y en el radical $-\text{SO}_3\text{H}$ la sustitución por un átomo de hidrógeno o por un radical que no le haga soluble en agua, se efectúa en forma en sí conocida, por ejemplo, según J. Houben 15. "Das Anthracen und die Antraquinone" (El antraceno y las antraquinonas) 1929, pág. 449.

La reacción de un compuesto de fórmula (XXII) con un compuesto de fórmula (XX) o (XXVIII) o (XXXI) se puede realizar asimismo según métodos conocidos, por ejemplo, según DAS alemana 1.228.734. 20.

La reacción de un compuesto de fórmula (XXIII) con un compuesto de fórmula (XX) o (XXVIII) o (XXXI), en estos compuestos obtenidos, la saponificación de cada vez el radical borato y la reducción de los radicales nitro en caso dado a radicales amino, se puede realizar asimismo según métodos conocidos. 25.

La alquilación de un compuesto de fórmula (VII), en la que por lo menos uno de los símbolos X y W significan un radical alquilo o arilamino, en caso dado ulteriormente sustituidos, se efectúa preferentemente en un disol 30.



- vente inerte, en caso dado, en suspensión acuosa o sin disolvente en un exceso de agente de alquilación o arilación, a temperaturas más elevadas y en un medio, en caso dado tamponado. Los agentes de alquilación son preferentemente los epóxidos, por ejemplo, el óxido de propileno, la epíclorhidrina o el óxido de etileno. Pero también se puede alquilar con los medios usualmente conocidos, por ejemplo con haluros alquílicos, tal como cloruro, bromuro o yoduro metílicos o etílicos, con sulfatato alquílico, tal como sulfato dimetílico, pero también con acrilamida o nitrilo o con divinilsulfona, etc. La alquilación se efectúa ventajosamente con medios donadores de fenil, en caso ulteriormente sustituido, por ejemplo, con compuestos de haloarilos, tal como por ejemplo halobencenos, por ejemplo un bromobenceno.
- 5.
- 10.
- 15.

Los nuevos colorantes sirven para teñir o estempar fibras, hilos o textiles preparados de ellos, que se componen de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo o que los contienen.

20. Sirven también para teñir masas sintéticas o cuero o para el teñido de papel en pulpa.

- Se tiñe con especial ventaja en medio acuoso, neutro o ácido, a temperatura de ebullición o a temperaturas superiores a 100°C bajo presión. Aquí se obtienen, también sin el empleo de retardadores, unos teñidos muy igualados. También se pueden teñir muy bien los tejidos mixtos que contienen una parte de fibras de poliacrilonitrilo. Aquellos colorantes que poseen una buena solubilidad en disolventes orgánicos son también adecuados para el teñido de masas plásticas naturales o masas disueltas o sin disol
- 25.
- 30.



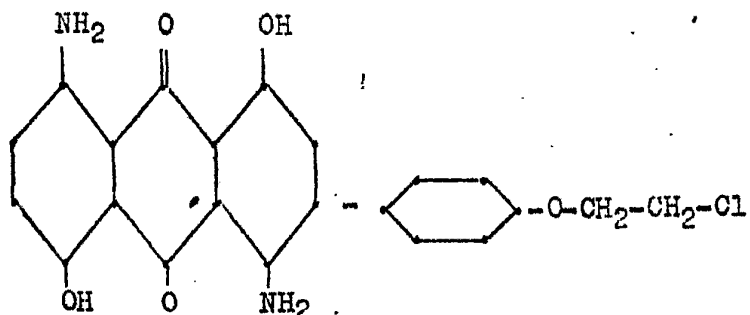
ver de materiales sintéticos, resinas sintéticas o resinas naturales. Los distintos nuevos colorantes se pueden emplear, por ejemplo, para el tejido de algodón tanizado, celulosa regenerada, poliamidas sintéticas, cuero y de papel.

5. Se ha demostrado que también se pueden emplear ventajosamente mezclas de dos o más de los nuevos colorantes.

- Los teñidos obtenidos tienen una buena solidez a la luz y buenas solidez al mojado, por ejemplo, buena solidez al lavado, al sudor, a la sublimación, al sobreteñido, a la deslustración, al agua, al agua de mar, al planchado, al blanqueo, a la limpieza en seco y a los disolventes. Los colorantes se disuelven bien en agua, poseen una buena estabilidad pH y una buena capacidad de sintetización. Dan, en mezclas con otros colorantes básicos, excelentes teñidos; se pueden combinar bien. En los ejemplos siguientes las partes significan parte en peso y los porcentajes porcentos en peso. Las temperaturas se indican en grados Celsius.
- 10.
- 15.

Ejemplo 1

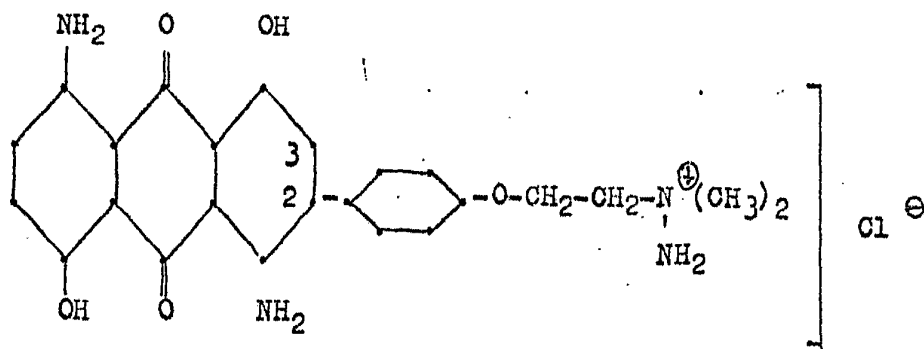
20. 4,25 partes de un compuesto de fórmula



(conocido por la patente francesa 1.278.936) se calientan en 20 partes de dimetilformamida a 60° y en esta solución se gotean 3 partes de dimetilhidrazona asimétrica. La mez-



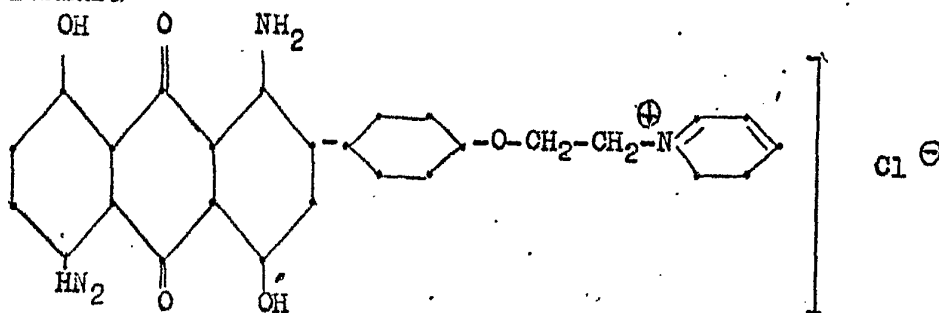
cla se agita durante 18 horas a 60-65°C. Después se gotean, a 60-66°, 40 partes de clorobenceno, con lo que se precipita el colorante de fórmula



Después de secar representa un polvo cristalino, violeta, que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades azules puras con muy buenas solideces en general.

Ejemplo 2

4,25 partes del compuesto de partida empleado según el ejemplo 1 se introducen en 20 partes de piridina. La mezcla obtenida se hierve durante 12 horas bajo reflujo. Después de enfriar a 60° se mezcla gota a gota con 20 partes de clorobenceno con lo que se precipita el colorante de fórmula

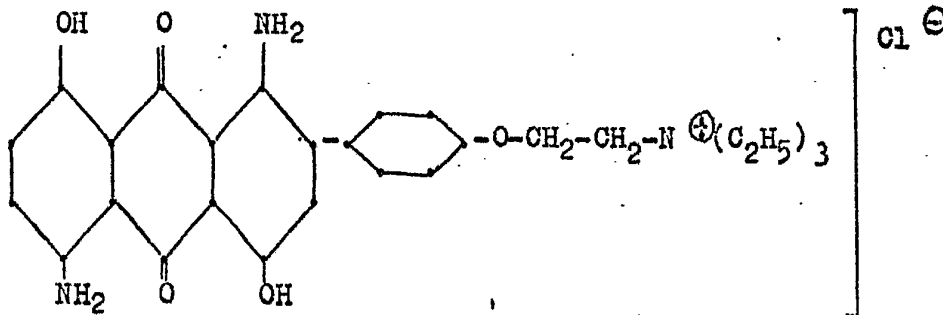


en forma cristalina. Mediante recristalización en dimetil formamida se puede obtener el colorante en forma pura. Representa un polvo violeta que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades azules puras, muy solidas y vivas de color.



Ejemplo 3

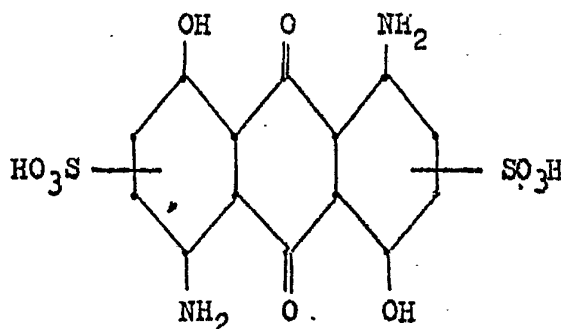
4,25 partes del compuesto de partida empleado según el ejemplo 1 se introducen en 22 partes de trietilamina. Después de agregar 5 partes de dimetilformamida se calienta la mezcla obtenida en el autoclave de agitación a 120-130° durante 36 horas. Se deja enfriar a temperatura ambiente y la suspensión azul intenso se mezcla, gota a gota, con 30 partes de clorobenceno, con lo que se precipita el colorante de fórmula



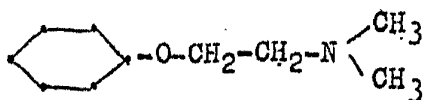
10. Este se puede recristalizar en dimetilformamida. Se precipita como polvo violeta que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades azules puras y sólidas.

Ejemplo 4

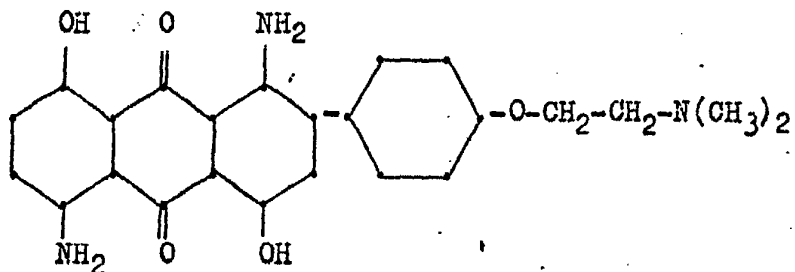
4,3 partes de un compuesto de fórmula



15. se mezclan con 1,9 partes de ácido bórico. La mezcla se introduce en 22 partes de ácido sulfúrico al 96 %, se enfría a 20° y a esta temperatura se introducen entonces 2,5 partes de un compuesto de fórmula



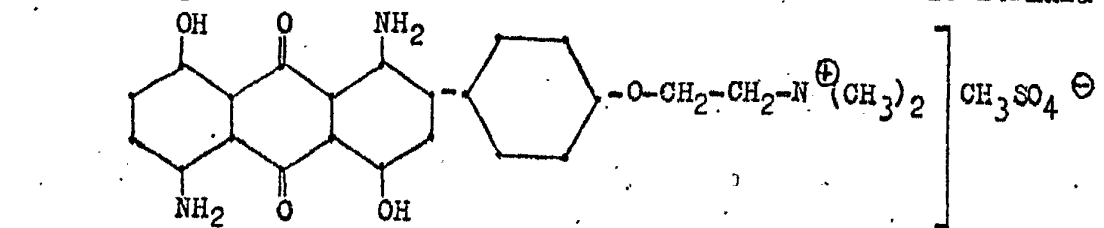
5. debiéndose enfriar la mezcla de reacción. La masa se agita a continuación durante 12 horas a 20° y después se vierte en una solución compuesta de 11,5 partes de sulfato sódico disueltos en 100 partes de agua. Según métodos conocidos se disocia en el producto de reacción el primer radical sulfónico y simultáneamente se saponifica el radical borato y a continuación se disocia el segundo radical SO₃H. Se obtiene un polvo azul-violeta de fórmula



10. Según métodos de tñido conocidos se pueden obtener con el, sobre fibras de poliacrilonitrilo, unos tñidos azul puro, intensos,

Ejemplo 5.

15. 4,33 partes del compuesto obtenido según el ejemplo 4 se disuelven en 40 partes de clorobenceno a temperatura de ebullición. A esto se gotea, poco a poco una solución compuesta de 1,38 partes de sulfato dimetilico y 4 partes de clorobenceno. La mezcla se hierve durante 3 1/2 horas bajo reflujo. Después se filtra en caliente y el residuo de filtración se lava con clorobenceno caliente hasta que salga incoloro. El colorante así obtenido tiene la fórmula





Se puede recristalizar en dimetilformamida. Después de secar se presenta como polvo azul-violeta que tinte las fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades azul intenso, puras, con excelentes solidez.

5. Ejemplo 6

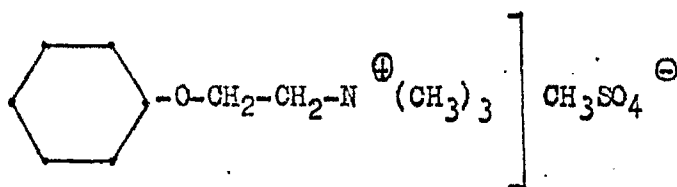
Reaccionando 4,33 partes del compuesto obtenido según el ejemplo 4, disueltos en 40 partes de nitrobenzeno, a 80-100° con cloruro metilénico hasta que ya no se precipite ningún producto se obtiene el mismo colorante como en el ejemplo 5.

10.

Ejemplo 7

4,3 partes del compuesto de partida empleado en el ejemplo 4 se mezclan con 1,9 partes de ácido bórico. Esta mezcla se introduce en 22 partes de ácido sulfúrico al 96%, se enfría a 20° y a esta temperatura se introducan 3,2 partes de un compuesto de fórmula

15.



(obtenido de dimetilaminostil-feniléter y cuaternización con sulfato de dimetilo. La mezcla se agita durante 12 horas a 20° y a continuación se vierte en una solución de 11,5 partes de sulfato sódico en 100 partes agua. Según métodos conocidos se sigue tratando el producto de reacción. Se obtiene el mismo colorante como en el ejemplo 5.

20.

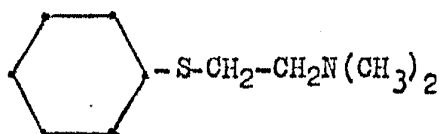
Ejemplo 8a

4,3 partes de los compuestos de partida empleados en el ejemplo 4 se hacen reaccionar, como en el ejemplo 4,

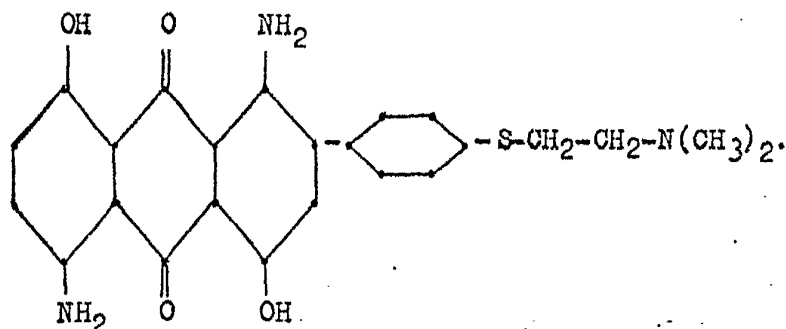
25.



con una cantidad equivalente de un compuesto de fórmula



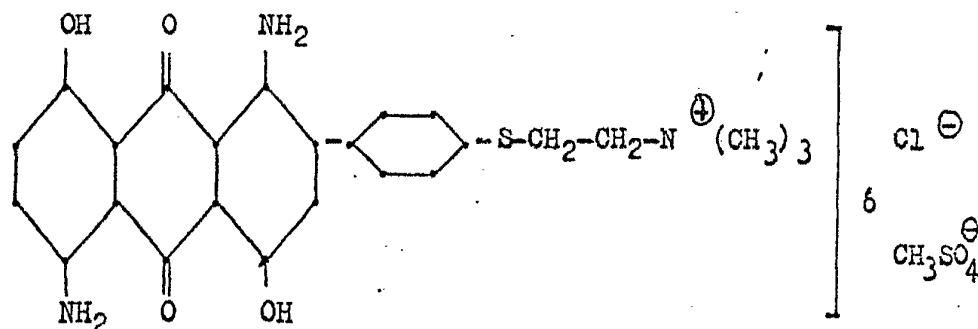
Se obtiene el colorante de fórmula



5. Representa un polvo azul-violeta que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades azul puro, intensas, de muy buenas solidez.

Ejemplo 8b

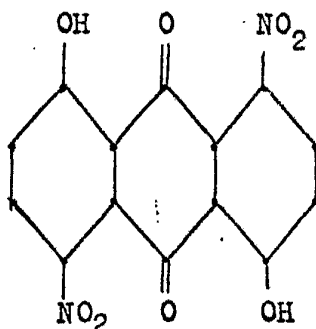
El colorante obtenido según el ejemplo 8a se puede hacer reaccionar, según el método descrito en el ejemplo 5 o 6, al colorante de fórmula



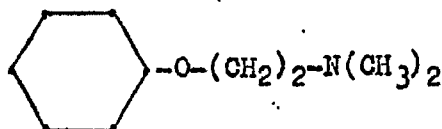
- 10.

Ejemplo 9a

4,33 partes de un compuesto de fórmula

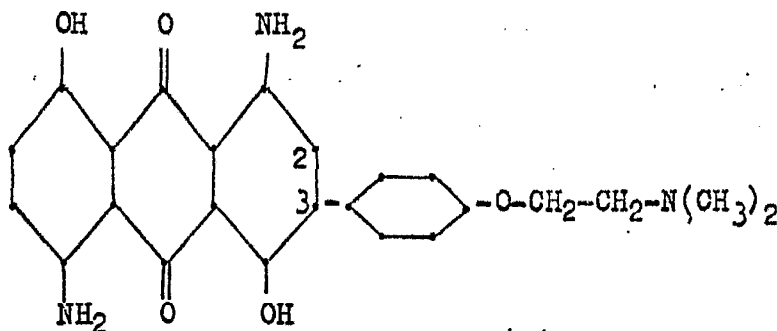


se disuelven en ácido sulfúrico en presencia de ácido bórico y se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



según métodos conocidos.

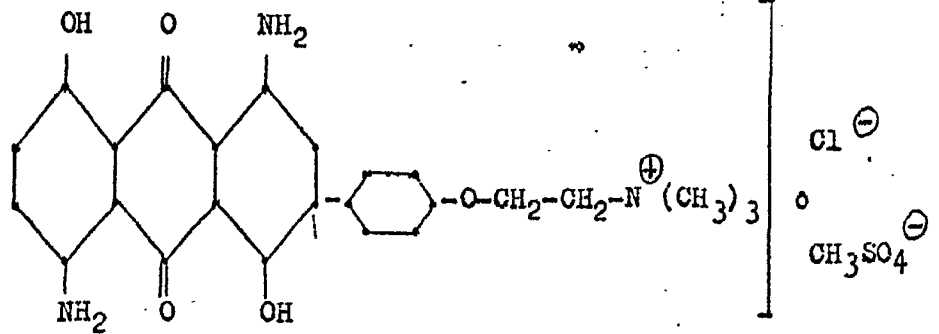
5. En el compuesto obtenido se reducen los radicales nitro según métodos conocidos. Se obtiene el colorante de fórmula



Este tinte las fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades azules de buenas solideces.

10. Ejemplo 9b

El colorante obtenido según el ejemplo 9a se puede hacer reaccionar, también según el método descrito en el ejemplo 5 o 6, al colorante de fórmula



Ejemplo 10

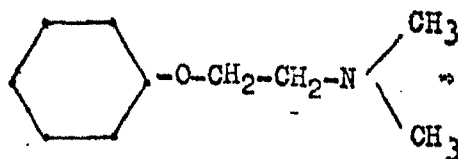
15,4 partes del compuesto obtenido según el ejemplo 4 se suspenden junto con 5,6 partes de hidróxido sódico en 400 partes de agua de 0-5° y, agitando, se introducen 6,7 partes de ácido hidroxilamin-O-sulfónico. La mezcla se agita durante 1 hora a 0-5° y lentamente se calienta ahora a 80°. La solución se filtra. Se obtiene el mismo colorante que en el ejemplo 1.

Ejemplo 11

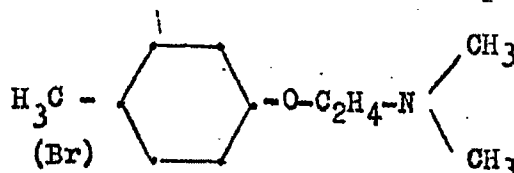
10. 15,4 partes del compuesto obtenido según el ejemplo 4 se disuelven en dimetilformamida y en esta solución se introduce a unos 30°, durante 40 minutos, una corriente gaseosa, compuesta de cloramina, amoníaco y nitrógeno, tal y como se puede obtener, por ejemplo, según las instrucciones en "Inorganic Synthetics" Tomo V, pág 92. La mezcla de reacción se concentra a continuación ampliamente en vacío; el residuo se lava con clorobenceno hasta que este salga incoloro. Después se lava con éter de petróleo y se seca en vacío a 60°. El colorante así obtenido es idéntico al del ejemplo 1.

Ejemplo 11a

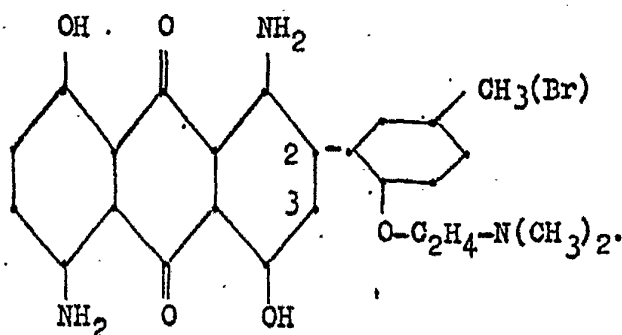
Sustituyendo en el ejemplo 4, las, 2,5 partes del compuesto de fórmula



por una cantidad equivalente de un compuesto de fórmula



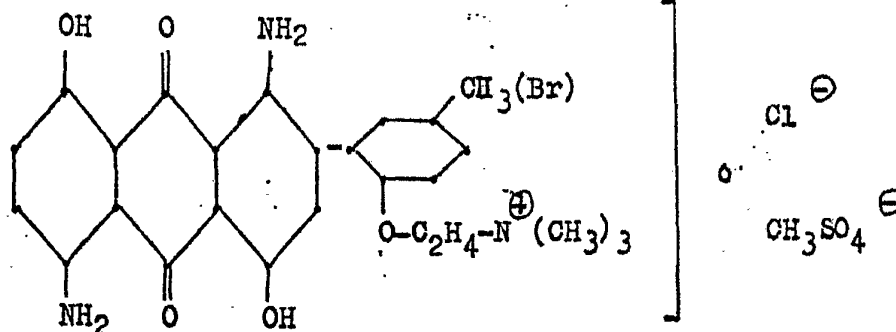
y por lo demás se procede según las indicaciones allí dadas, se obtiene el colorante de fórmula



Este tiñe el poliacrilonitrilo en tonalidades azul puro.

5. Ejemplo 11b

El colorante obtenido según el ejemplo 11a se puede transformar según las instrucciones en los ejemplos 5 ó 6 con sulfato dimetilico ó cloruro, metilico en el colorante de fórmula

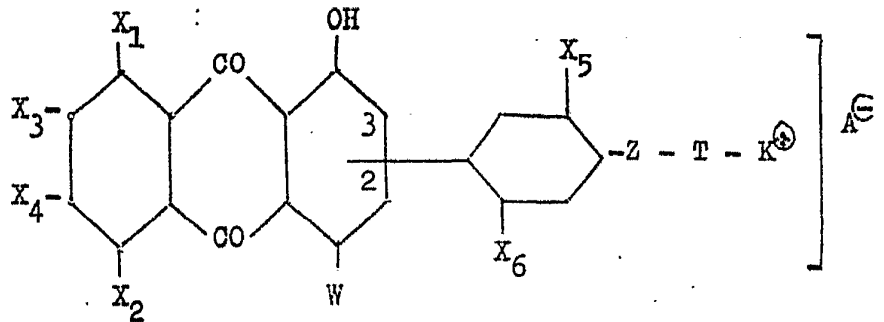


10. Este tiñe el poliacrilonitrilo en tonalidades azul puro.



En la siguiente tabla I se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes que se pueden emplear en el procedimiento de la invención.

5. Los símbolos K^+ , T, Z, W, X_1 hasta X_6 en la fórmula



tienen los significados indicados en la tabla.

Como aniones entran en consideración los mencionados en la descripción.

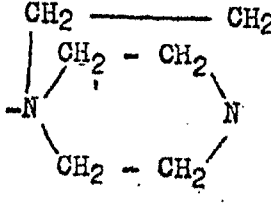
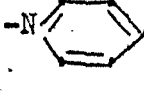
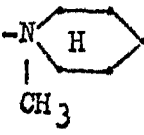
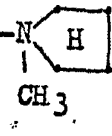
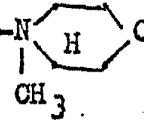
10. El símbolo K^+ puede ser cualquiera de los restos K_1-K_{27} mencionados en la tabla A. Estas agrupaciones se pueden cambiar, sin más, en cada uno de los colorantes por otra de las agrupaciones indicadas.

T A B L A A

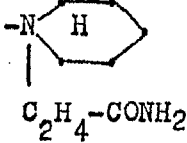
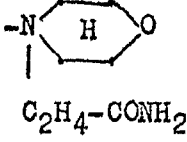
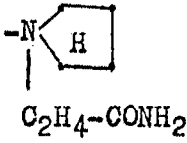
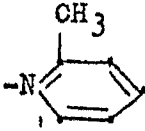
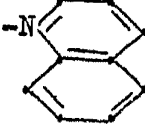
15. K^+ puede estar representado por los símbolos K_1 hasta K_{27} , significando los restos $K_1 - K_{27}$ las siguientes agrupaciones:

K_1	significa	$-N(CH_3)_3$]	\oplus
K_2	"	$-N(C_2H_5)_3$]	\oplus
K_3	"	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ -N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$]	\oplus
K_4	"	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ -N(CH_3)_2 \end{matrix}$]	\oplus



K ₅	significa	$-N(C_2H_4OH)_3$]	⊕
K ₆	"	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -N(C_2H_4OH)_2 \end{array}$]	⊕
K ₇	"	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -N-CH_2OH \\ \\ C_2H_5 \end{array}$]	⊕
K ₈	"	$\begin{array}{c} C_2H_4-CO-NH_2 \\ \\ -N(CH_3)_2 \end{array}$]	⊕
K ₉	"	]	⊕
K ₁₀	"	]	⊕
K ₁₁	"	]	⊕
K ₁₂	"	]	⊕
K ₁₃	"	]	⊕



K	Significa	Chemical Structure	Charge
K ₁₄	Significa		⊕
K ₁₅	"		⊕
K ₁₆	"		⊕
K ₁₇	"		⊕
K ₁₈	"		⊕
K ₁₉	"	$\begin{array}{c} -N(CH_3)_2 \\ \\ NH_2 \end{array}$	⊕
K ₂₀	"	$\begin{array}{c} -N(C_2H_5)_2 \\ \\ NH_2 \end{array}$	⊕
K ₂₁	"	$\begin{array}{c} -N(C_2H_4OH)_2 \\ \\ NH_2 \end{array}$	⊕

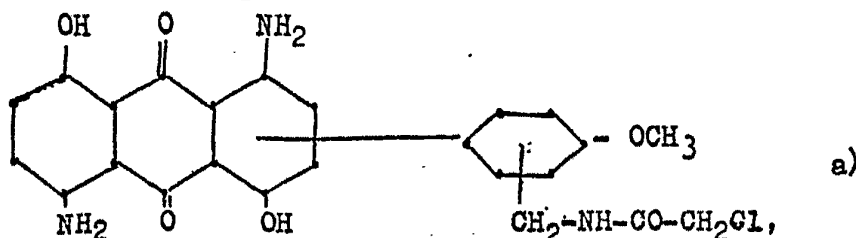


K ₂₂	significa	 <chem>[NH2]C1CCN1</chem>	⊕
K ₂₃	"	 <chem>[NH2]C1CCNC1=O</chem>	⊕
K ₂₄	"	 <chem>[NH2]C1CCNC1</chem>	⊕
K ₂₅	"	$\begin{array}{c} -N(C_2H_4-CO-NH_2)_2 \\ \\ NH_2 \end{array}$	⊕
K ₂₆	"	$\begin{array}{c} -N(C_2H_4-CN)_2 \\ \\ NH_2 \end{array}$	⊕
K ₂₇	"	 <chem>[NH]C1CCN1C2CCN2</chem>	⊕

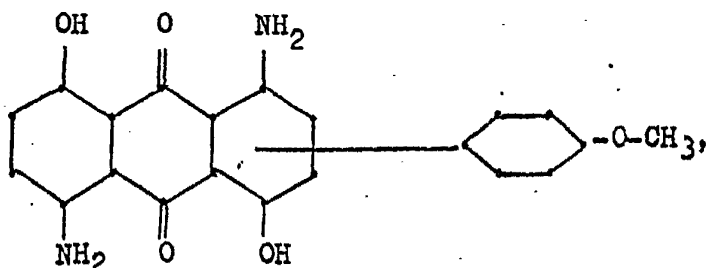


Ejemplo 141

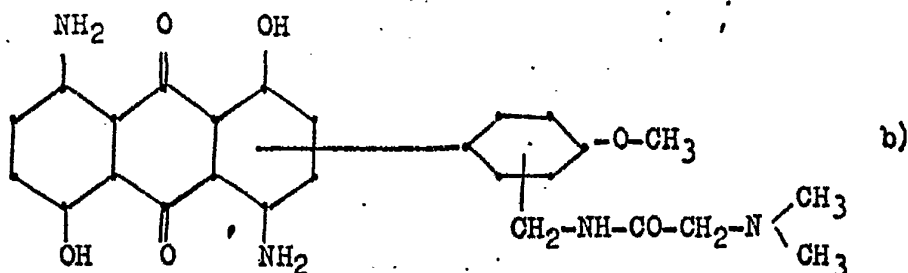
Un compuesto de fórmula



obtenido mediante reacción de 36,9 partes de un compuesto de fórmula



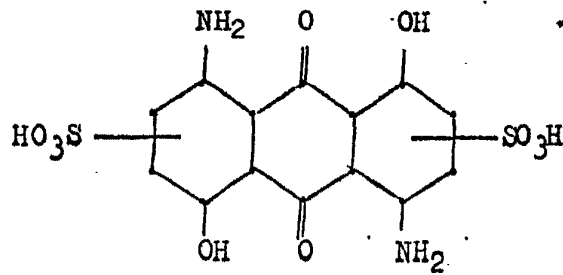
5. que es conocido por la patente francesa 1.278.936, con 12,4 partes de N-hidroximetilcloroacetamida se agita algunos días con una solución, compuesta de dimetilamina y nitrobenzeno, en la máquina agitadora. El producto de reacción se filtra, el filtrado se concentra en vacío y el colorante de fórmula
- 10.



se precipita mediante adición de alcohol metílico. Este tinte las fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades azules con buenas solidesces generales.

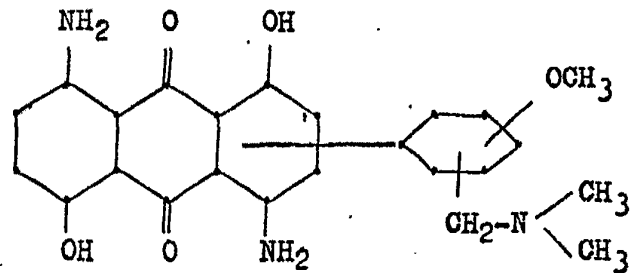
Ejemplo 142

15. 12,3 partes de un compuesto de fórmula



se mezclan con 8 partes de ácido bórico. La mezcla se vierte en 22 partes de ácido sulfúrico, se enfría a 20° y a esta temperatura se gotean 6 partes de N,N-dimetil-3-metoxi-bencilamina. La mezcla se agita durante 5 horas.

5. Según métodos conocidos se saponifica en el producto de reacción la agrupación borato y se disocia el segundo radical -SO₃H. El colorante obtenido de fórmula

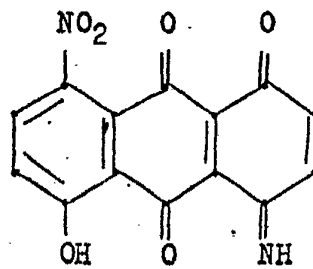


tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades azules de buenas solidez generales.

10.

Ejemplo 143

A partes de un compuesto de fórmula



disueltas en 130 partes de ácido sulfúrico, se gotean, a -15°, 8 partes de N,N-dimetil-3-metoxi-bencilamina, disueltas en 90 partes de ácido sulfúrico al 96%. La mez-



cla se agita durante 1 hora a -20 hasta -25° . Según métodos conocidos se reduce el radical nitro y se aísla el colorante que es idéntico al obtenido en el ejemplo 142.

5. Ejemplo 144

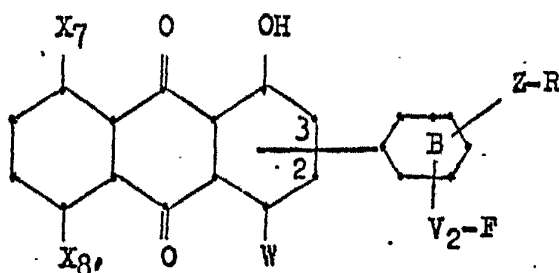
Una mezcla, compuesta de 4,3 partes de 1,5-dihidroxi-4,8-dinitro-antraquinona y 6,5 partes de ácido bórico, se disuelve a $25-30^{\circ}$ en 110 partes de ácido sulfúrico concentrado y se enfría a -5° . A esta temperatura se gotean 3 partes de N,N-dimetil-3-metoxi-bencilamina. La mezcla se agita durante una hora a esta temperatura, a continuación se reducen los radicales nitro según métodos conocidos y se aísla el colorante que es idéntico al del ejemplo 142.

10.

15.

En igual forma como se describe la obtención de los colorantes en los ejemplos 141 hasta 144 se pueden obtener los colorantes mencionados a continuación en la tabla II.

Estos corresponde a la fórmula



20.

en la que X_7 , X_8 , V_2 , W , Z , R y F tienen los significados indicados en la tabla II y el anillo B ocupa las posiciones indicadas en el núcleo antraquinónico. El símbolo F puede estar representado por un resto arbitrario de los restos $F_1 - F_{13}$ mencionados en la tabla B. Estas



agrupaciones pueden intercambiarse en cualquier colorante individual por otra de las agrupaciones indicadas.

T A B L A B

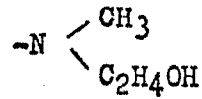
5. F puede estar representado por lo símbolos F₁ hasta F₁₃, significando los restos F₁ - F₁₃ las siguientes agrupaciones:

F ₁	significa	$-N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$
F ₂	"	$-N(C_2H_5)_2$
F ₃	"	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ -N-C_2H_5 \end{matrix}$
F ₄	"	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ -N \\ \\ \text{Cyclohexane ring} \\ \\ H \end{matrix}$
F ₅	"	$-NH_2$
F ₆	"	$-NH-CH_3$
F ₇	"	$-NH-C_3H_7$
F ₈	"	$-N \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{cases} O$
F ₉	"	$-N \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{cases}$
F ₁₀	"	$-N \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{cases} CH_2$
F ₁₁	"	$-N \begin{cases} CH_2 - \text{Benzene ring} \\ CH_3 \end{cases}$



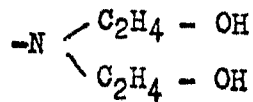
F12

significa





F13

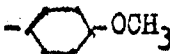
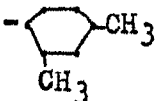
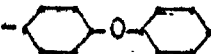
"



T A B L A II

Ejemplo	F	Posición del anillo B	V ₂	W	X ₇	X ₈	Z	R	Tonalidad del teñido sobre poliacrilonitrilo
145	F ₂	2	-CH ₂ -	-NH ₂	-NH ₂	-OH	O	-CH ₃	Azul
146	F ₂	2	"	"	"	"	O	-C ₂ H ₅	"
147	F ₃	2	"	"	"	"	O	-CH ₃	"
148	F ₄	2	"	"	"	"	O	"	"
149	F ₅	2	"	"	"	"	O	"	"
150	F ₆	2	"	"	"	"	O	-NH- 	"
151	F ₇	2	"	"	-NH- 	"	O	-CH ₃	azul tirando a verde
152	F ₈	2	"	"	-NH ₂	"	O	"	azul
153	F ₉	2	"	"	"	"	O	"	"
154	F ₁₀	2	"	"	"	"	O	"	"
155	F ₁₁	2	"	"	"	"	O	"	"
156	F ₁₂	2	"	"	"	"	O	"	"
157	F ₁₃	2	"	"	"	"	O	"	"
158	F ₁	3	"	"	"	"	O	"	"
159	F ₁	3	"	"	-OH	"	O	"	violeta
160	F ₈	3	"	"	"	"	O	"	"
161	F ₁	2	-CH ₂ -NH-C-CH ₂ - O	"	-NH-CH ₂ -CH-CH ₃ OH	"	O	"	azul tirando a verde

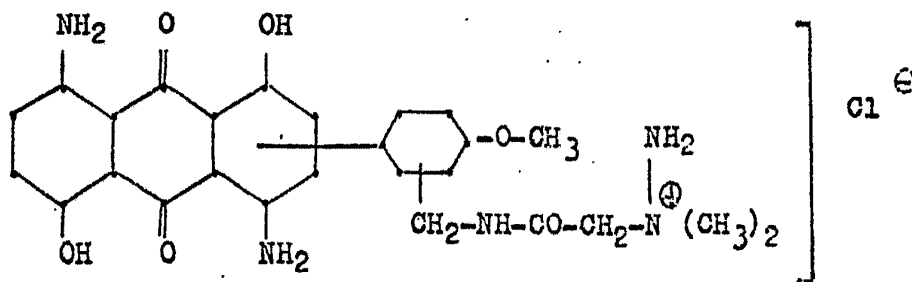


Ejem plo nº	F	Posi ción del anillo B	V ₂	W	X ₇	X ₈	Z	R	Tonalidad del teñido sobre poli- acrilonitri lo
162	F ₁₀	2	$-\text{CH}_2-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	$-\text{NH}_2$	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$-\text{OH}$	O	$-\text{CH}_3$	azul tiran- do a verde
163	F ₁	2	$-\text{CH}_2-$	"		"	O	"	"
164	F ₂	2	"	"		"	O	"	"
165	F ₃	2	"	"		"	O	"	"
166	F ₁	2	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	"	$-\text{NH}_2$	"	O	"	azul
167	F ₁	2	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	"	"	"	O	"	"
168	F ₁	2	$-\text{C}_2\text{H}_4-$	"	"	"	O	"	"
169	F ₁	2	$-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{\text{C}}}-$	"	"	"	O	"	"
770	F ₁	2	$-\text{CH}_2-\text{HN}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{O}}}-\text{CH}_2-$	"	"	"	S	"	"



Ejemplo 171

15 partes del compuesto de partida a) empleado según el ejemplo 141 se introducen en 60 partes de dimetilhidrazina asimétrica a 25-30°. La suspensión obtenida se agita durante 18 horas a 25-30°. Después de retirar la dimetilhidrazina en exceso en vacío se extrae el residuo con nitrobenzenceno, la mezcla se filtra, el residuo se lava con éter de petróleo y se seca en vacío a 60°. Se obtienen 15 partes del colorante de fórmula

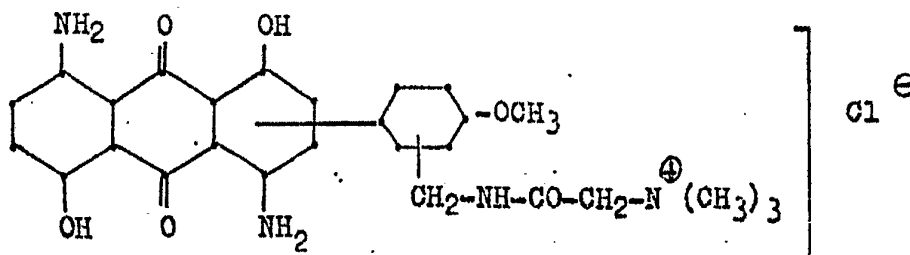


10. Es un polvo violeta que tinte el poliacrilonitrilo en tonalidades azules con buenas solidez generales.

Ejemplo 172

15. 10 partes del cloruro mencionado en el ejemplo 141, de fórmula a) se agitan junto con 40 partes de una solución etanólica al 30 % de trimetilamina durante 36 horas en una máquina agitadora, la solución de reacción se evapora hasta sequedad, el residuo se recoge en nitrobenzenceno y se agita a 80°. El colorante limpiado se filtra y se lava con tolueno y se le seca en vacío a 60°.

20. El colorante de fórmula.





es un polvo violeta que tiñe el poliacrilonitrilo en tonalidades azules con buenas solidez generales.

Ejemplo 173

5. 10 partes de compuesto b) obtenido según el ejemplo 141 se suspenden junto con 5 partes de hidróxido sodico en 400 partes de agua a 0-5° y, bajo agitación se introducen 12 partes de ácido hidroxilamin-O-sulfónico. La mezcla se agita durante 1 hora a 0-5° y lentamente se calienta a 80°. El residuo se separa por filtración y se seca. Mediante extracción con etanol se obtiene el mismo colorante como en el ejemplo 171, pero en el que como anión en este procedimiento está contenido el radical HSO_4^- .

10. El mismo colorante se obtiene si 10 partes del compuesto b), obtenido según el ejemplo 141, se hace reaccionar con cloramina. Para ello se disuelve el compuesto de fórmula b) en dimetilformamida y en esta solución se introduce a unos 30° durante 40 minutos una corriente gaseosa compuesta de cloramina, amoníaco y nitrógeno.

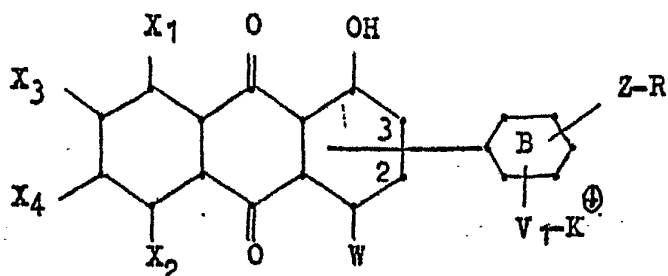
15. El mismo colorante, que se prepara según las indicaciones en el ejemplo 172, se puede obtener si 10 partes de un compuesto de fórmula b), obtenido según el ejemplo 141, se disuelven en 280 partes de nitrobenzono y a esta temperatura se gotean 7 partes de sulfato dimetilico y toda la mezcla se agita durante 2 horas, con lo cual la temperatura sube a 120°. El colorante precipitado se separa por filtración, se lava con nitrobenzono y tolueno y se seca. Según este procedimiento se obtiene como anión el radical CH_3SO_4^- .

20. En igual forma como se describe la obtención de los colorantes en los ejemplos 171-173 se pueden obtener
- 25.
- 30.



los colorantes indicados en la tabla III a continuación

Estos corresponden a la fórmula


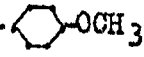
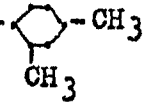


5. en la que los simbolos H^{\oplus} , V_1 , Z , R , X_1 hasta X_4 tienen los significados indicados en la tabla III y el anillo B ocupa la posición en el núcleo antraquinónico indicada en la tabla III.

Como aniones A^{\ominus} entran en consideración los mencionados en la memoria.

10. El simbolo K^{\oplus} puede significar cualquiera de los restos K_1-K_{27} mencionados en la tabla A en las páginas 31, 32 y 33.

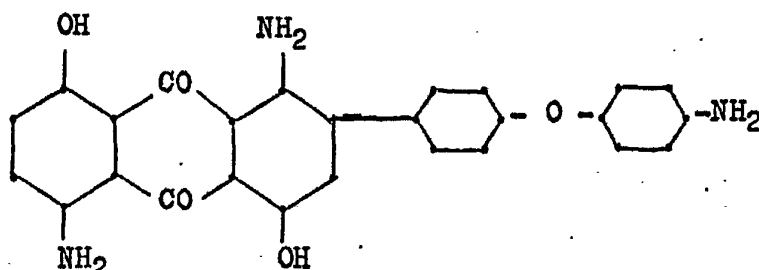


Ejem plo nº	⊕ K	Posi ción del ani- llo B	V ₁	Z	R	W	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Tonalidad del tñi- do sobre poliacri- lonitrilo
224	K ₂₃	2	-O-CH ₂ -CH CH ₃	O	-CH ₃	-NH ₂	-NH ₂	-OH	H	H	azul
225	K ₁	3	-CH ₂ -NH-C-CH ₂ - O	"	"	"	"	"	"	"	"
226	K ₁₀	3	"	"	"	"	"	"	"	"	"
227	K ₁₉	3	"	"	"	"	"	"	"	"	"
228	K ₂₃	3	"	"	"	"	"	"	"	"	"
229	K ₁	2	-O-CH ₂ -CH ₂ -	"	"	-NH-CH ₃	-NH-CH ₃	"	"	"	azul ti rando a verde
230	K ₂	2	"	"	"	"	-NH- 	"	"	"	"
231	K ₄	2	"	"	"	"	-NH-CH ₃	"	"	"	"
232	K ₁₀	2	"	"	"	"	"	"	"	"	"
233	K ₁₉	2	"	"	"	"	"	"	"	"	"
234	K ₁	2	"	"	-CH ₃	-NH ₂	-NH- 	"	"	"	"
235	K ₁₀	2	"	"	n-C ₅ H ₇	"	-NH- 	"	"	"	"

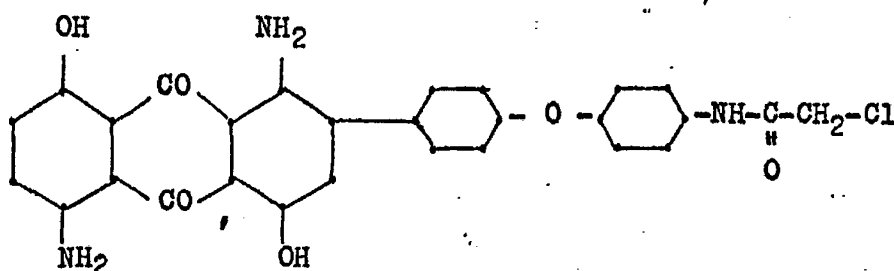


Ejemplo 236

22,7 partes de un compuesto de fórmula



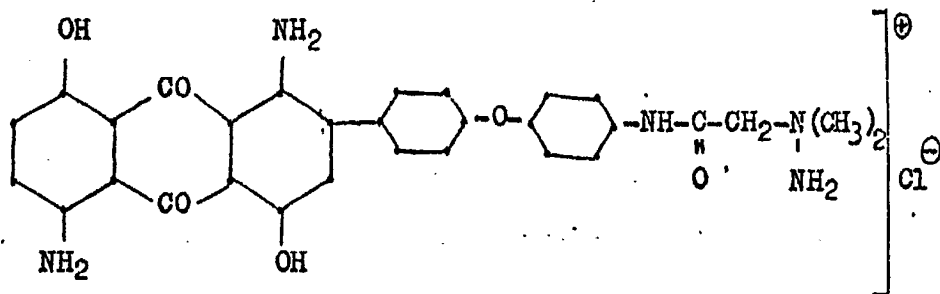
5. (obtenido según el método descrito en J. Houben "Das Anthracen und die Amtrachinone" (El antraceno y las antraquininas) 1929, pág. 449, de 21,5 partes de ácido 1,5-diamino-4,8-dihidroxi-antraquinon-3,7-disulfónico y 14,5 partes de 4-aminofenil-feniléster y ulterior del radical SO₃H. según métodos conocidos) se suspenden en 227 partes de clorobenceno a 70-80°. A esta mezcla se le agregan 4 partes de piridina y después, gota a gota, a 70-80°, 6,2 partes de cloruro cloroacético. La mezcla se agita durante 3 horas a 70-80° y el producto formado se aísla evaporando la mezcla bajo presión reducida, frotando el residuo con agua y filtrando.
- 10.
15. Se obtiene un compuesto de fórmula



Este se disuelve en 150 partes de dimetilformamida de 80° y esta solución se mezcla con 6 partes de dimetilhidrazina asimétrica. Después de agitar durante 12 horas a 60° se mezcla la mezcla, gota a gota, con 300



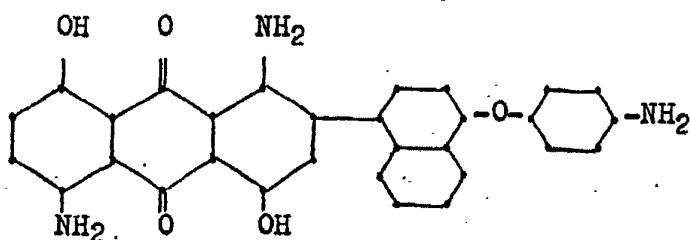
partes de clorobenceno, con lo que se precipita el colorante de fórmula



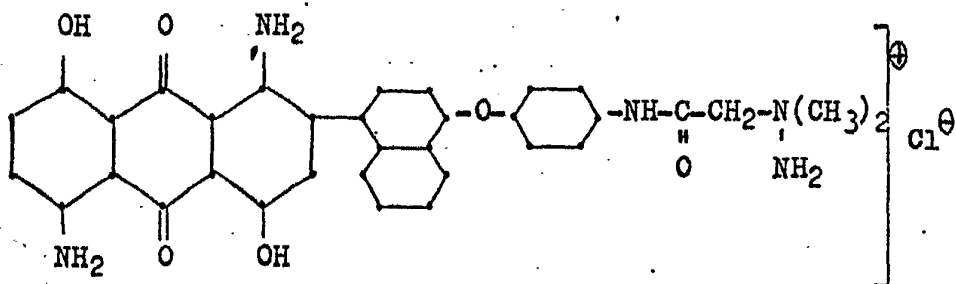
5. Se filtra, se lava con tolueno y se seca en vacío a 60°. El polvo azul-violeta así obtenido tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades azul puro sólidas.

Ejemplo 237

Empleando en el ejemplo 236 cantidades equivalentes de un compuesto de fórmula



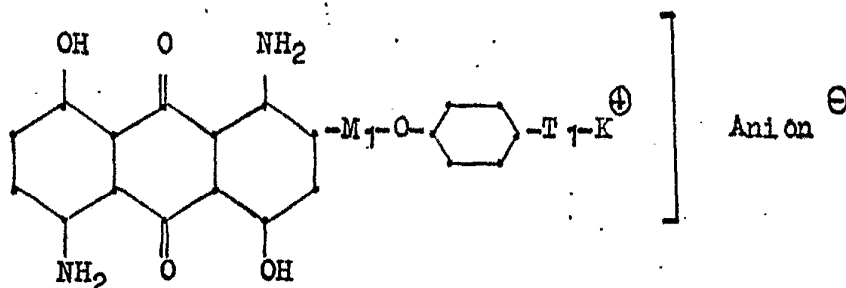
10. (obtenido de ácido 1,5-diamino-4,8-dihidroxi-antraquinon-3,7-disulfónico y 4-aminofenil-naftiléter) se obtiene un colorante con propiedades similares de buenas. Este corresponde a la fórmula




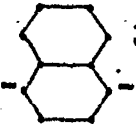
En la siguiente tabla IV se indica la constitu-



ción estructural de ulteriores colorantes. Estos se pueden obtener según los datos indicados en los ejemplos 236 y 237 y corresponden a la fórmula



5.

en la que M_1 significa un resto de fórmula  o  y T_1 y K^+ tienen los significados indicados en la tabla.

Como anión \ominus entran en consideración los mencionados en la memoria. El significado de K^+ se pueden desprender de la tabla A, en las páginas 31, 32, 33



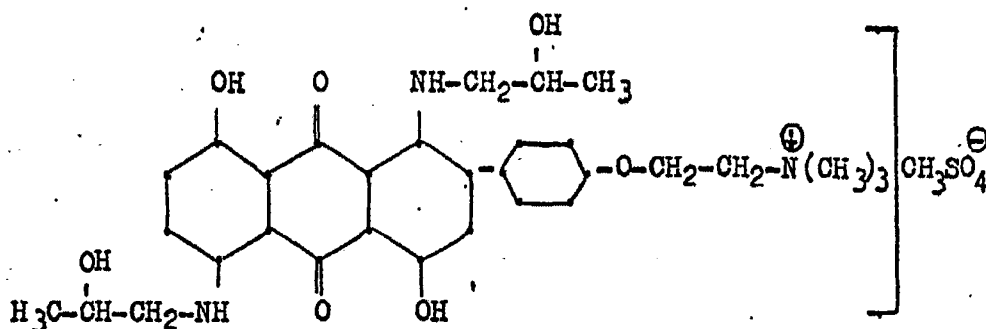
T A B L A IV

Ejemplo Nº	T ₁	K [⊕]	Tonalidad del te- ñido sobre poliacri- lonitrilo
238	-NH-CO-CH ₂ -	K ₁	azul
239	"	K ₂	"
240	"	K ₃	"
241	"	K ₁₀	"
242	"	K ₁₁	"
243	"	K ₁₂	"
244	"	K ₁₃	"
245	"	K ₁₇	"
246	"	K ₁₈	"
247	"	K ₉	"
248	"	K ₁₉	"
249	-CH ₂ -	K ₁	"
250	"	K ₂	"
251	"	K ₃	"
252	"	K ₁₀	"
253	"	K ₁₁	"
254	"	K ₁₂	"
255	"	K ₁₃	"
256	"	K ₁₇	"
257	"	K ₁₈	"
258	"	K ₉	"
259	"	K ₁₉	"



Ejemplo 260

5. 5,6 partes del compuesto obtenido según el ejemplo 5 se disuelven en 56 partes de ácido acético glacial a 30°. A esta temperatura se gotean, poco a poco, 5,9 partes de óxido de propileno y la mezcla se agita a 30° hasta que un cromatograma de capa delgada indique que el producto de partida está totalmente reaccionado. Se concentra entonces la solución en vacío con lo que se precipita el colorante de fórmula



10. en forma cristalina. Después de filtrar, lavar con éter de petróleo y secar se obtiene un polvo azul que tiñe el poliacrilonitrilo en tonalidades intensas, azul tirando a verde, con buenas solideces.

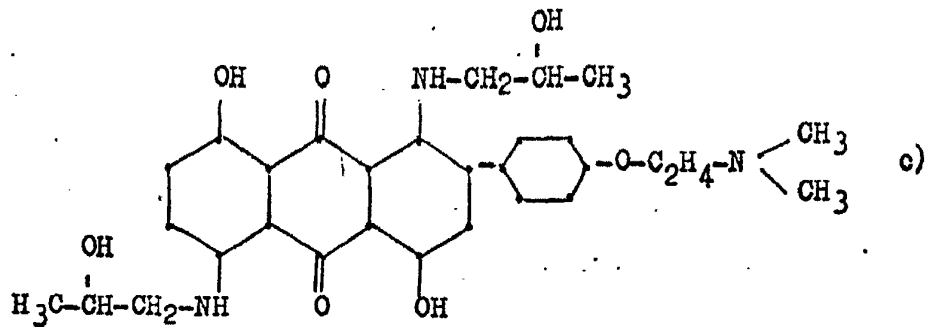
Ejemplo 261

15. El mismo colorante se obtiene si 4,3 partes del compuesto obtenido según el ejemplo 4 se disuelven en 43 partes de ácido acético glacial a 30°, esta temperatura se gotean 5,9 partes de óxido propilénico y la mezcla de reacción se agita a 30° hasta que un cromatograma de capa delgada indique que todo el producto de partida está consumido. Se mezcla entonces con 215 partes de agua y la mezcla se alcaliniza débilmente, con lo que se precipita un precipitado de buena filtración. El producto aislado, lavado neutro, representa después de se

20.



car un polvo azul, al que le corresponde la fórmula

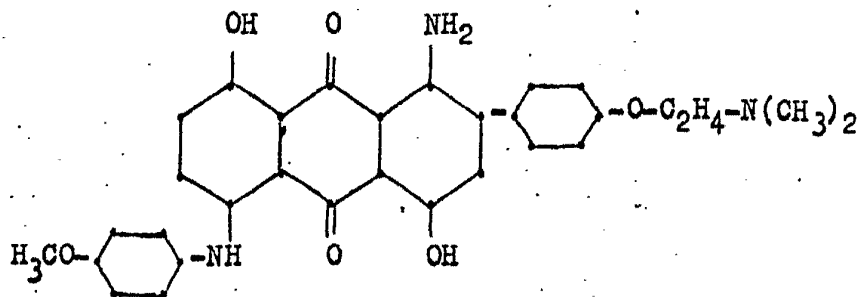


Sobre fibras de poliacrilonitrilo se obtienen teñidos sólidos en tonalidades azules tirando a verde.

Si el colorante de fórmula c) se disuelve a 80° en clorobenceno y se mezcla con una cantidad equivalente de sulfato dimetilico se obtiene, después de agitar durante 12 horas a 80°, el mismo colorante como en el ejemplo 260.

Ejemplo 261a)

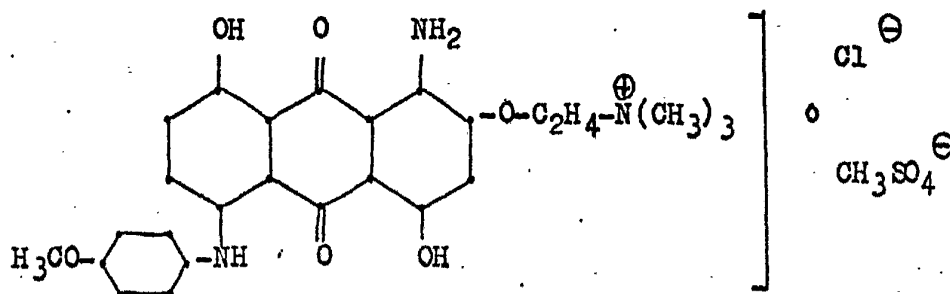
10. 4,3 partes del compuesto obtenido según el ejemplo 4 se calientan junto con 4,0 partes de acetato potásico y 18,7 partes de 1-bromo-4-metoxibenceno, durante 4 horas a 165°. Después de enfriar se agregan 160 partes de metanol, con lo cual precipita el colorante de fórmula
- 15.



Este se puede recristalizar en dimetilformamida. Tíñe el poliacrilonitrilo en tonalidades azules tirando a verde puras.

Ejemplo 261 b)

5. El colorante obtenido según el ejemplo 251 a) se puede transformar según las indicaciones de los ejemplos 5 ó 6 en el colorante de fórmula

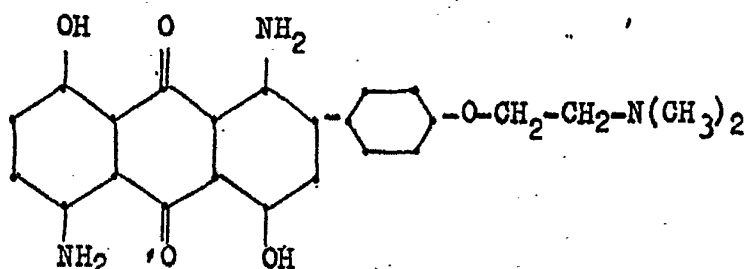


Ejemplo 261 c)

10. El mismo colorante como en el ejemplo 261 b) se obtiene si el colorante obtenido según el ejemplo 5 se hace reaccionar con 1-bromo-4-metoxi-benceno.

Instrucciones de teñido A

20 partes del colorante obtenido según el ejemplo 4, de fórmula



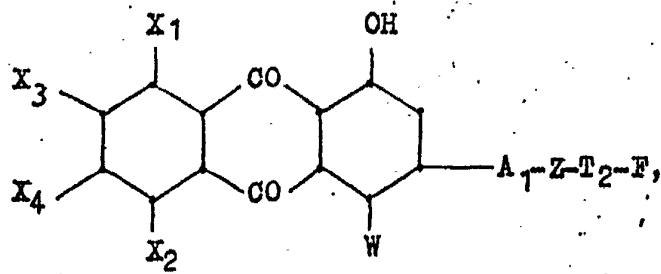
15. se molturan con 80 partes dextrina en un molino de holas durante 48 horas. 1 parte del preparado así obtenido se amasa con 1 parte de solución de ácido acético al 40 %.



la pasta se recubre agitando con 400 partes de agua destilada y todo ello se hierve brevemente. Se diluye con 7000 partes de agua destilada, se agregan 2 partes de ácido acético glacial y, a 60°, se introducen 100 partes de tejido de poliacrilonitrilo en el baño. El material se trató previamente durante 10 hasta 15 minutos a 60° en un baño compuesto de 8000 partes de agua y 2 partes de ácido acético glacial.

5. Se calienta en el plazo de 20 minutos a 100°, se hierve durante una hora y se enjuaga. Se obtiene un tñido azul puro, intenso, sólido, con buena solidez a la luz y buenas solideces al mojado.

10. En igual forma como indicado en el ejemplo de tñido A se puede tñir como los colorantes mencionados en la tabla V a continuación. Estos corresponden a la fórmula



15. en la que X1 hasta X4, A1, T2, W, Z y F tienen los significados indicados en la tabla V.

20. El símbolo F puede tener el mismo significado como el que se indicó en la tabla B, en la página 43



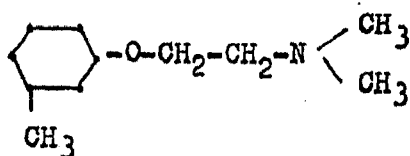
T A B L A V

Ejem plo Nº	A ₁	Z	T ₂	F	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	W	Tonalidad del teñi- do sobre poliacri- lonitrilo
262		O		F ₁	-NH ₂	OH	H	H	-NH ₂	azul
263	"	O		F ₁	"	"	"	"	"	"
264	"	O	-C ₆ H ₁₂ -	F ₁	"	"	"	"	"	"
265		O		F ₁	"	"	"	"	"	"
266	"	"	"	F ₂	"	"	"	"	"	"
267		"	-C ₂ H ₄	F ₁	"	"	"	Br	"	"
268		"	"	"	"	"	"	Cl	"	"
269		"	"	"	OH	"	"	H	"	violeta
270		"	"	"	NO ₂	"	"	"	-NO ₂	naranja
271		"	"	"	-NH-CH ₃	"	"	"	-NH-CH ₃	azul ti- rando a verde



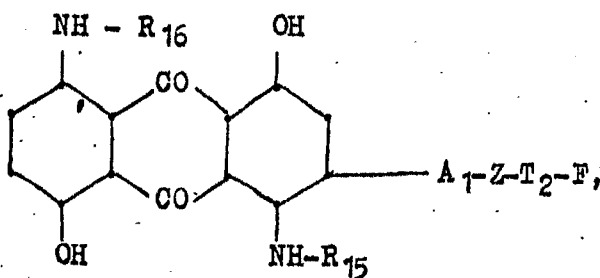
Ejemplo No	A ₁	Z	T ₂	F	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	W	Tonalidad del tñido sobre poli acriloni-trilo
272		S	-C ₂ H ₄	F1	-NH ₂	-OH	H	H	-NH ₂	azul
273		O	"	"	"	"	"	"	"	"

En igual forma como el colorante según el ejemplo 4 se pueden obtener los colorantes mencionados en la tabla VI a continuación, con la diferencia de que al emplear feniléter posteriormente sustituido, por ejemplo,



5. en lugar de ácido sulfurico al 96%, se emplea un ácido sulfurico al 70-80 %. Se pueden teñir también según las indicaciones efectuadas en el ejemplo de tñido A.

Los colorantes corresponden a la fórmula





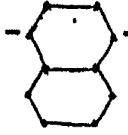
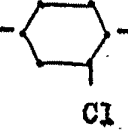
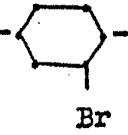
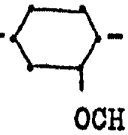
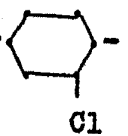
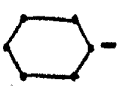
en la que A₁, Z, T₂, R₁₅, R₁₆ y F tienen los significados indicados en la tabla VI.

El símbolo F puede tener el mismo significado como en la Tabla B en la página 43.

T A B L A VI

Ejemplo Nº	A ₁	Z	T ₂	F	R ₁₅	R ₁₆	Tonalidad del teñido sobre poliacriloni- trilo
274		O	-C ₂ H ₄ -	F ₂	H	H	azul
275	"	"	"	F ₃	"	"	"
276	"	"	"	F ₄	"	"	"
277	"	"	"	F ₅	"	"	"
278	"	"	"	F ₆	"	"	"
279	"	"	"	F ₇	"	"	"
280	"	"	"	F ₈	"	"	"
281	"	"	"	F ₉	"	"	"
282	"	"	"	F ₁₀	"	"	"
283	"	"	"	F ₁₁	"	"	"
284	"	"	"	F ₁₂	"	"	"
285	"	"	"	F ₁₃	"	"	"
286		"	"	F ₁	"	"	"
288		S	"	"	"	"	"
289		O	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}- \end{matrix}$	"	"	"	"
290		O	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	"	"	"	"



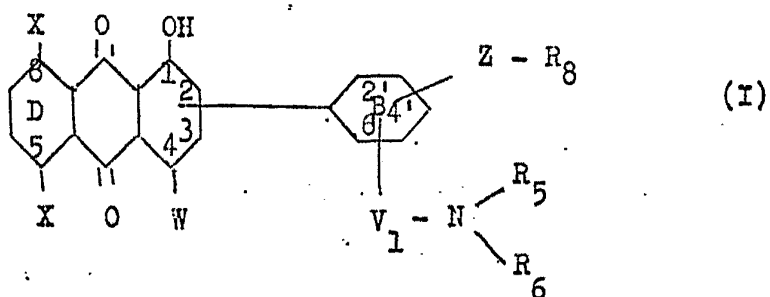
Ejem. plo Nº	A ₁	Z	T ₂	F	R ₁₅	R ₁₆	Tonalidad del teñido sobre poliacriloni- trilo
291		0	-C ₂ H ₄ -	F ₁	H	H	azul
292	"	0	-CH ₂ -CH- CH ₃	"	"	"	"
293		0	-C ₂ H ₄ -	"	"	"	"
294		0	-C ₂ H ₄ -	"	"	"	"
295		0	-C ₂ H ₄ -	"	"	"	"
296		0	-C ₂ H ₄ -	"	CH ₃	CH ₃	"
297		0	"	"	"	"	azul tiran do a verde



N O T A

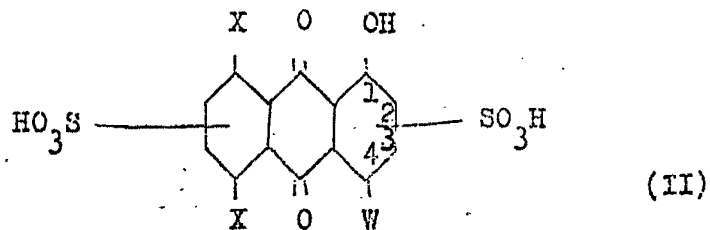
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a siete Solicitudes de Patente presentadas en Suiza, números 2436/67 de 20 de febrero de 1.967; 2497/67 de 21 de febrero de 1.967; 2797/67 de 23 de febrero de 1.967; 18016/67 de 21 de diciembre de 1.967; 784/68 de 18 de enero de 1.968; 785/68 de 18 de enero de 1.968 y 786/68 de 18 de enero de 1.968 acogándose, 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: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES ANTRAQUINONICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª - Procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos, libres de radicales ácido sulfónico, de fórmula general:

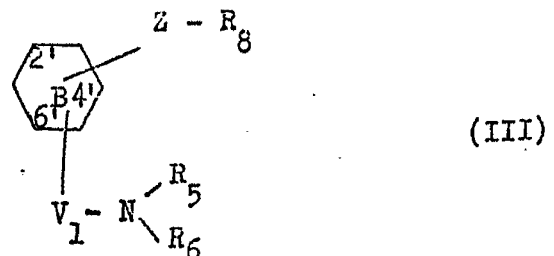




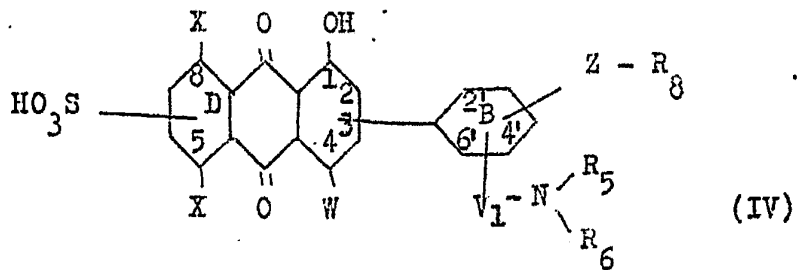
- X significa un radical hidroxilo, nitro o amino, en caso dado sustituido, el otro X significa un radical hidroxilo o amino, en caso dado sustituido, W es el radical nitro o un radical amino en caso dado sustituido, Z significa un átomo de oxígeno o de azufre, V₁ representa un miembro de puente bivalente que está enlazado a $\begin{matrix} & R_5 \\ & / \\ -N & \\ & \backslash \\ & R_6 \end{matrix}$ a través de un átomo de carbono, R₈ significa un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo, y R₅ y R₆ significan cada vez hidrógeno o un resto alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituido y R₅ y R₆ junto con el N-átomo adyacente pueden formar heterociclicos, los anillos B y/o D pueden estar ulteriormente sustituidos y el radical -Z-R₈ está en una de las posiciones 2' o 4', caracterizado porque el borato de un compuesto de fórmula:
- 5.
- 10.
- 15.



se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



a un borato de un compuesto de fórmula



5.

en esta se saponifica el radical borato y en el compuesto de fórmula (IV) el radical $-SO_3H$ se sustituye por un átomo de hidrógeno o por un radical que no le haga soluble en agua, definiéndose los símbolos como anteriormente.

22.- Procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de sesenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 MAR. 1969
 SANCHEZ, A.G.,
 GOMEZ ACEBO Y MODEI
 Firmado: F. Hernández Ruiz