

412824



20 MAR

CASE 7-8081

412824

F-c 7-4-75

Int. Cl.² C09B

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES ANTRAQUINONICOS DE DIFICIL SOLUBILIDAD EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a nuevos colorantes antraquinónicos de difícil solubilidad en agua, utilizables como colorantes de dispersión, al procedimiento para prepararlos, al empleo de los nuevos colorantes antraquinónicos para teñir material de fibra orgánica hidrófobo, en particular fibras textiles a base de poliésteres lineales de ácido policarboxílico aromático con alcoholes polivalentes o a base de ésteres de celulosa, y, como producto industrial, al material de fibra teñido con los nuevos colorantes.
- 5.
- 10.

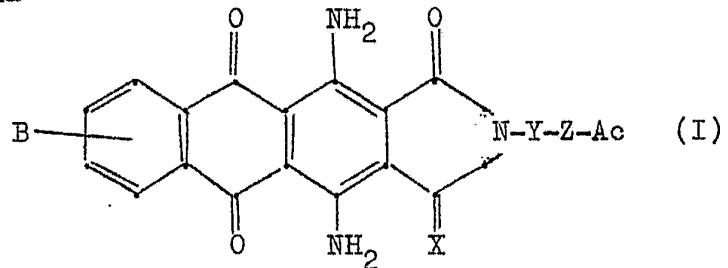
412824³

- 2 -



Objeto de esta invención son nuevos y valiosos colorantes antraquinónicos de difícil solubilidad en agua, de la fórmula

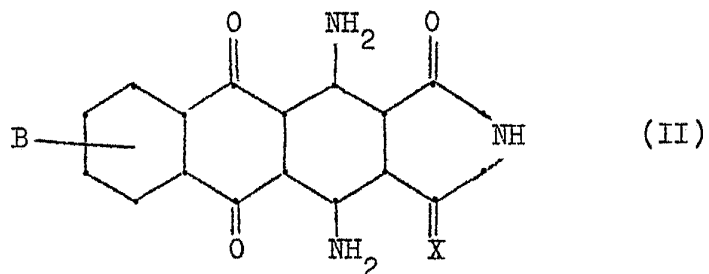
5.



en la que

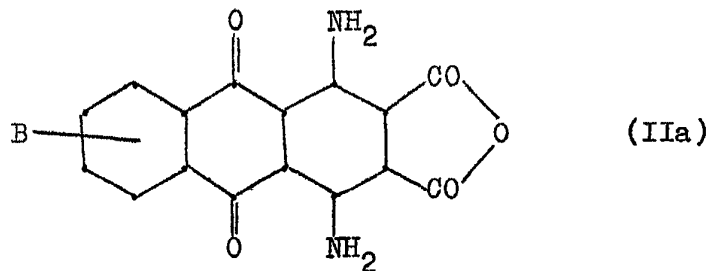
- X es un átomo de oxígeno o un grupo NH;
10. Y es un radical alquilénico, eventualmente substituído;
- Z es un átomo de oxígeno o un grupo $-NR_1$ (donde R_1 es un radical alquílico o, de preferencia, un átomo de hidrógeno);
15. Ac es el radical acílico de un ácido carboxílico orgánico, del ácido sulfónico o del ácido carbámico; y
- B es un átomo de halógeno o, de preferencia, un átomo de nitrógeno.
20. Los nuevos colorantes se obtienen :
- o bien
- a) condensando un compuesto de la fórmula (II)

25.





5. con un compuesto de la fórmula $X'-Y-Z-Ac$, en el que X' representa un átomo de halógeno (de preferencia, un átomo de bromo o de cloro) o un grupo amínico primario, aunque, cuando X' es igual a $-NH_2$, puede también partirse de un compuesto antraquinónico de la fórmula (IIa)

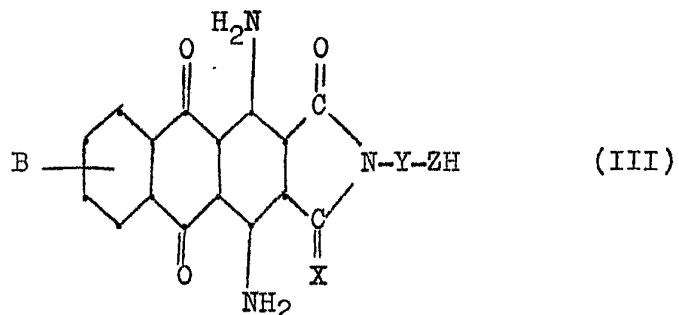


10.

o bien

b) acilando un compuesto de la fórmula (III)

15.

con un anhídrido o haluro del ácido $HO-Ac$.

20.

Para ello las materias de partida se eligen de modo que el colorante antraquinónico resultante carezca de grupos hidrosolubilizantes que disocien ácido en agua, es decir, que no presente, por ejemplo, ningún grupo de ácido sulfónico, de ácido carboxílico o de ácido fosfórico. El

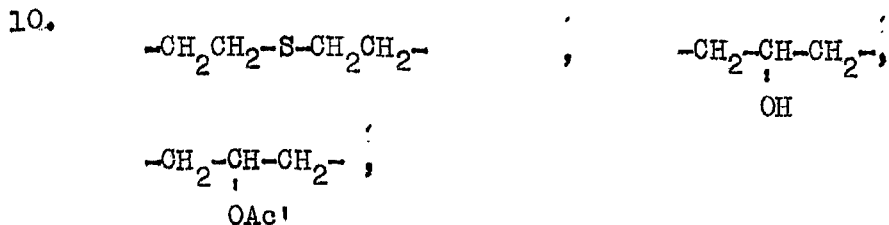
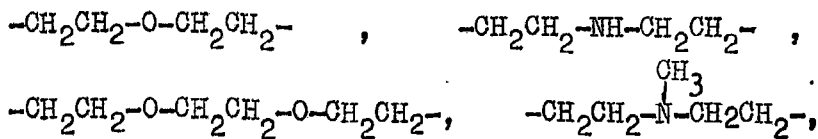
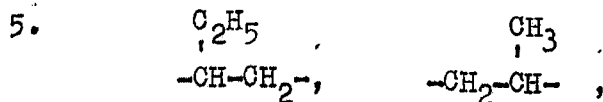
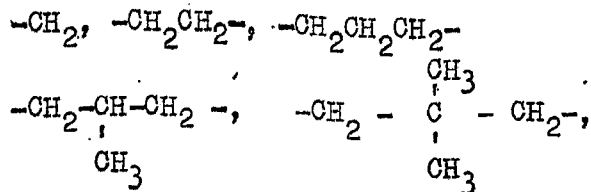
25.

grupo alquilénico Y presenta de preferencia 10 átomos de carbono a lo sumo, puede ser lineal o ramificado y puede estar interrumpido por heteroátomos (como átomos de azufre, de nitrógeno y de oxígeno).

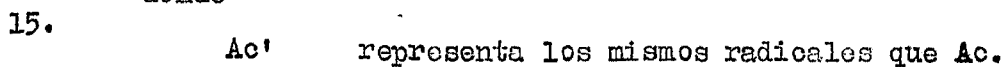
En calidad de grupos alquilénicos Y entran en



cuenta, por ejemplo, los grupos de las fórmulas



donde



Para la acilación del colorante (III) en el grupo hidroxílico libre son aptos, por ejemplo, los anhídridos de ácidos carboxílicos inferiores (como el anhídrido acético o el anhídrido propiónico), lo mismo que los haluros de los ácidos carboxílicos alifáticos, aromáticos y heterocíclicos y los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos o los haluros respectivos de ácido carbamídico.

20.

En calidad de radicales acílicos cabe señalar, a título de ejemplos :

25.

- los radicales de ácidos carboxílicos alifáticos de C_1 - C_{18} , como el radical formílico, acetílico, propiónico, butirílico, 1-metil-butirílico, 2-metil-butirílico,

412824

- 5 -



- 1-etil-butirílico, dimetilpropinílico, pentanoílico, hexanoílico, 1-etil-hexanoílico, heptanoílico, octanoílico, nonanoílico, decanoílico, dodecanoílico, tetradecanoílico, hexadecanoílico, octadecanoílico, acrílico, metacrílico,
5. alfa-bromo-acrílico, crotilico, 2-metilmercapto-propionílico, 4-clorobutirílico, cloroacetílico y etoxiacetílico;
- los radicales de ácidos carboxílicos cicloalifáticos, como el radical ciclohexan-carbonílico, metilciclohexan-carbonílico y dimetilciclohexan-carbonílico;
10. - los radicales de ácidos carboxílicos aralifáticos, como el radical fenilacético, beta-fenilpropionílico, metilfenilacetílico, fenoxiacetílico, p-clorofenoxiacetílico, estirilcarbonílico y cinamil-carbonílico;
- los radicales de ácidos carboxílicos aromáticos, como el
15. radical benzoílico, metilbenzoílico, clorobenzoílico, metoxibenzoílico, 4-fenilbenzoílico, diclorobenzoílico, nitrobenzoílico, metilmetoxibenzoílico, benzoil-benzoílico, cloronitrobenzoílico, dimetilbenzoílico, etoxibenzoílico, alfa-naftoílico y beta-naftoílico;
20. - los radicales de ácidos sulfónico alifáticos de C_1-C_{18} , como el radical metansulfónico, etansulfónico, propan sulfónico, butansulfónico, isobutansulfónico, pentansulfónico, isopentansulfónico, hexansulfónico, heptansulfónico, octansulfónico, decansulfónico, dodecansulfónico, hexadecansulfónico, beta-metoxietansulfónico y beta-etoxietansulfónico;
25. - los radicales de ácidos sulfónicos cicloalifáticos, como el radical ciclohexansulfónico y metilciclohexansulfónico;



- los radicales de ácidos sulfónicos aralifáticos, como el radical bencilsulfonílico;
- los radicales de ácidos carbámicos, como el radical metilaminocarbonílico, etilaminocarbonílico, propilaminocarbonílico, butilaminocarbonílico, hexilaminocarbonílico, 2-cloroetilaminocarbonílico, dodecilaminocarbonílico, octilaminocarbonílico, p-fenilazofenilaminocarbonílico, ciclohexilaminocarbonílico, metiloxicarbonilmetilaminocarbonílico, butiloxicarbonilmetilaminocarbonílico, fenilaminocarbonílico, tosilaminocarbonílico, clorofenilaminocarbonílico, dimetilfenilaminocarbonílico, nitrofenilaminocarbonílico, diclorofenilaminocarbonílico, metoxifenilaminocarbonílico, naftilaminocarbonílico, bifenilaminocarbonílico, tetrahydrofuril-2-amino-carbonílico, piridil-3-aminocarbonílico, furil-2-aminocarbonílico y sulfolanil-3-aminocarbonílico;
- y los radicales de ácidos sulfónicos, preferentemente de ácidos sulfónicos aromáticos, como los radicales bencensulfonílico, toluensulfonílico, etilbencensulfonílico, dimetilbencensulfonílico, metoxibencensulfonílico y etoxibencensulfonílico (de todos los cuales entran en cuenta los isómeros orto, meta y para).

La reacción de los compuestos antraquinónicos de la fórmula III con los haluros de ácido se efectúa convenientemente a temperaturas bajas (0 a 50°C), en presencia de agentes aceptores de ácidos y eventualmente en disolventes orgánicos inertes.

En concepto de agentes aceptores de ácidos son aptas particularmente las bases de nitrógeno terciarias, como la piridina, la picolina y la quinolina; las lepidinas; las

412824

- 7 -

28 MAR



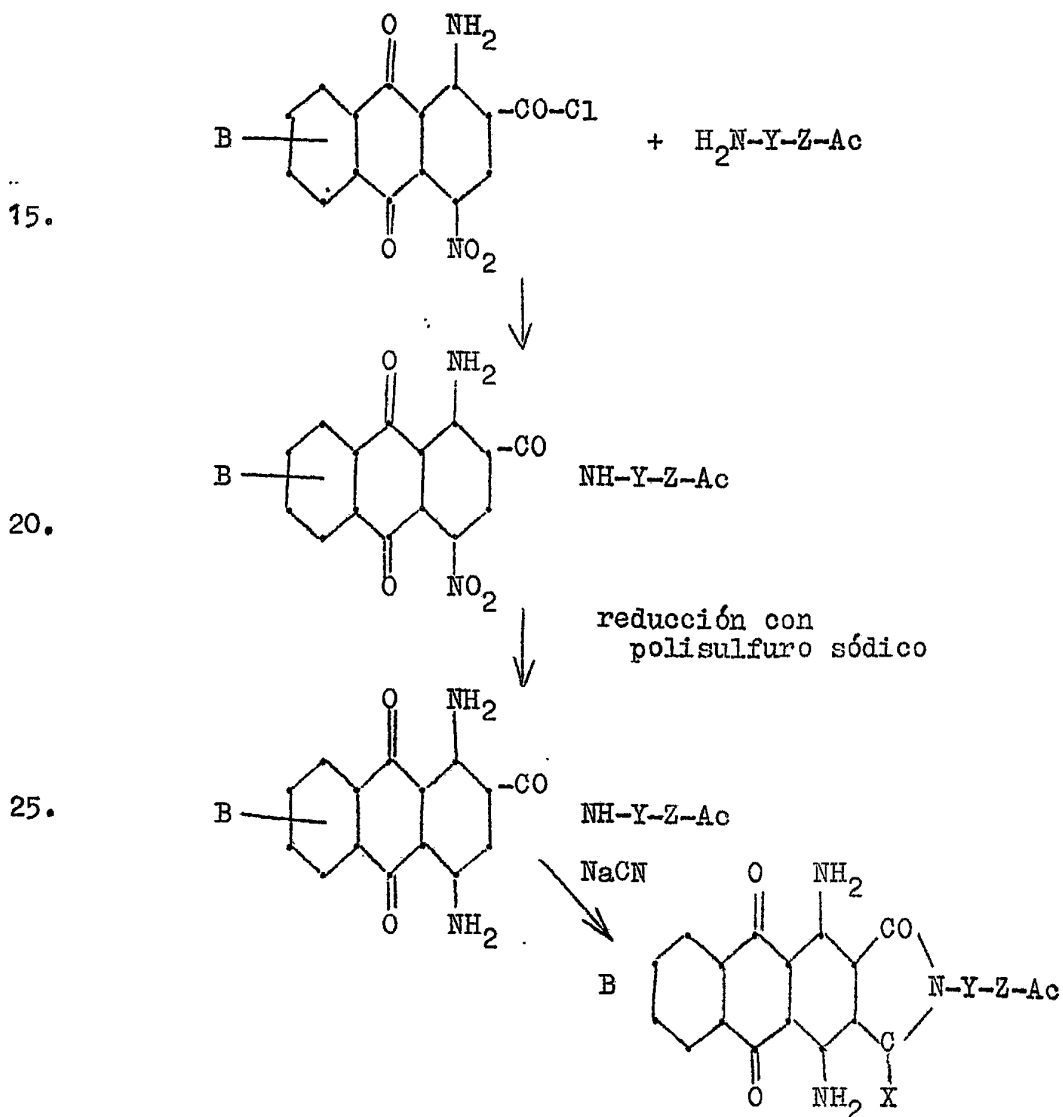
- aminas alifáticas, como la trimetilamina y la trietilamina; las anilinas, como la N,N-dimetilanilina y la N,N-di-etilanilina; y los carbonatos, hidrocarbonatos o hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, como el hidrocarbonato sódico, el carbonato potásico, el carbonato bórico, el hidróxido sódico o el hidróxido bórico. Disolventes orgánicos inertes apropiados son los hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados o nitrados, como el tolueno, los xilenos, el clorobenceno, el diclorobenceno o el nitrobenzono, lo mismo que los hidrocarburos alifáticos halogenados, como el cloroforno, el tetracloruro de carbono o el tetracloroetano; y también las cetonas alifáticas inferiores, como la acetona, y los éteres cíclicos, como el dioxano o el tetrahidrofurano.
5. Si se emplean isocianatos como agentes acilantes, entran igualmente en cuenta los disolventes inertes mencionados antes, lo mismo que las bases de nitrógeno terciarias citadas antes, y se calienta preferentemente a temperatura de 50 a 150°C.
10. La reacción descrita antes de los compuestos de la fórmula (II) con un éster omega-halogenoalquílico o una amida omega-halogenoalquílica de la fórmula
- $$\text{Hal} - \text{Y} - \text{Z} - \text{Ac}$$
- en la que
25. Hal representa un átomo de halógeno (de preferencia, un átomo de bromo o de cloro) o Y, Z y Ac tienen el mismo significado que en la fórmula (I), se efectúa de manera análoga a la acilación descrita antes



con haluros de ácido, en disolventes inertes y en presencia de aceptores de ácido, preferentemente a temperatura de 50 a 200°C.

5. La reacción de los compuestos de la fórmula $H_2N-Y-Z-Ac$ con el anhídrido de la fórmula IIa se efectúa a 50-130°C, eventualmente en disolventes inertes (como el metanol, el propanol, el benceno, el o-diclorobenceno o el nitrobenceno).

10. Otra posibilidad para la preparación de los colorantes conformes a este invento consiste en la secuencia reaccional siguiente :



412824

- 9 -



(en cuyo caso la imina ($X=NH$) puede hidrolizarse de manera conocida para convertirla en el anhídrido).

El procedimiento anterior de preparación se presta particularmente para los carbamatos.

5. Colorantes sumamente valiosos los constituyen también las mezclas de colorantes de la fórmula (I) en los que el radical X representa en parte un átomo de oxígeno y en parte un grupo imínico. Tales mezclas se obtienen cuando se parte de compuestos iniciales en los que el grupo imínico está convertido parcialmente por hidrólisis en el grupo oxo.
10. Los nuevos colorantes antraquinónicos de la fórmula I constituyen sustancias cristalinas, de color subido y de difícil solubilidad en agua. Mediante recristalización en disolventes orgánicos, se los puede obtener con pureza de punto de fusión; pero esta pureza no es generalmente necesaria para emplearlos en la tinción.
15. Son aptos para teñir o estampar material de fibra orgánico sintético; por ejemplo, para teñir material de fibra constituido por ésteres lineales de peso molecular alto de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes, como el tereftalato de polietilenglicol o el tereftalato de poli-(1,4-ciclohexandimetilol) lo mismo que para teñir material de fibra a base de 2 1/2-acetato de celulosa o triacetato de celulosa. Pero estos colorantes pueden utilizarse también para teñir fibras de poliamida sintética, como adipinamida de polihexametileno, policaprolactama o ácido poliaminoundecánico, así como para teñir poliolefinas, en particular fibras de polipropileno. Por otra parte, según la composición sirven para teñir o pigmentar en la
- 20.
- 25.

412824



20 MAR

masa barnicos, aceites y ceras, lo mismo que derivados de celulosa, en particular ésteres de celulosa (como el acetato de celulosa) o poliamidas.

- La tinción de dichos materiales de fibra con los colorantes antraquinónicos de difícil solubilidad en agua conformes a este invento se efectúa de preferencia en dispersión acuosa. Es conveniente, por lo tanto, dividir con finura las materias finales de la fórmula I utilizables como colorantes de dispersión, mediante molturación con coadyuvantes textiles (como, por ejemplo, dispersantes y, posiblemente, otras materias auxiliares de la molturación). Con el secado consecutivo se obtienen preparados colorantes constituidos por el coadyuvante textil y el colorante.

- Por ejemplo, cabe señalar, como dispersantes del grupo no iónico utilizables con ventaja:

- 15. los productos de adición de 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de 1-terciocetilfenol,
- de 15 o respectivamente 6 moles de óxido de etileno a aceite de ricino,
- 20. de 20 moles de óxido de etileno al alcohol $C_{16}H_{33}OH$,
- los productos de adición de óxido de etileno a di-(alfa-feniletil)-fenoles,
- los tioéteres tercidodecíclicos de óxido de polietileno, el éter poliamino-polioléptico o
- 25. los productos de adición de 15 o respectivamente 30 moles de óxido de etileno a 1 mol de amina $C_{12}H_{25}NH_2$ o $C_{18}H_{37}NH_2$.

En concepto de dispersantes aniónicos cabe citar: los ésteres de ácido sulfúrico y alcoholes de la serie gra-

412824

- 11 -



- sa con 8 a 20 átomos de carbono, de los aductos de óxido de etileno de las aminas respectivas de ácido graso o de fenoles alquilados con 8 a 12 átomos de carbono en el radical alquílico; los ésteres de ácido sulfónico con radicales alquílicos de 8 a 20 átomos de carbono; los productos de sulfatación de grasas insaturadas y aceites insaturados; los ésteres de ácido fosfórico con radicales alquílicos de 8 a 20 átomos de carbono; los jabones de ácido graso y asimismo los sulfonatos de alquilarilo, los productos de condensación de formaldehído con ácido naftalinsulfónico y los sulfonatos de lignina.

Dispersantes catiónicos apropiados son los compuestos de amonio cuaternarios que contienen radicales alquílicos o aralquílicos con 8 a 20 átomos de carbono.

- Los preparados colorantes pueden contener todavía, además de los dispersantes, disolventes orgánicos, en particular los de punto de ebullición superior a 100°C, preferentemente miscibles en agua, como el éter mono- y di-alquílglicólico, el dioxano, la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la tetrametilsulfona o el sulfóxido de dimetilo. Con ventaja, el colorante, el dispersante y el disolvente pueden molerse reunidos.

- La tinción de las fibras de poliéster en dispersión acuosa con los colorantes difícilmente solubles en agua conformes a este invento se efectúa por los procedimientos usuales para los materiales de poliéster. Los poliésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polivalentes se tiñen de preferencia a temperatura por encima de 100°C por presión. Pero la tinción puede realizarse también



- al punto de ebullición del baño tintóreo, en presencia de cromatóforos (por ejemplo, fenilfenoles, compuestos policlorobencénicos o coadyuvantes semejantes), o bien por el procedimiento Thermosol, o sea fulardeo con tratamiento consecutivo en caliente (por ejemplo, termofijación) a 180-210°C.
5. Las fibras de 2 1/2-acetato de celulosa se tiñen preferentemente a temperatura de 80 a 85°, mientras que las fibras de triacetato de celulosa se tiñen con ventaja al punto de ebullición del baño tintóreo. Cuando se tiñen fibras de 2 1/2-
10. acetato de celulosa o de poliamida, huelga el empleo de cromatóforos. Los colorantes antraquinónicos conformes a este invento pueden emplearse también para la estampación de dichos materiales por los métodos corrientes.

- Los colorantes antraquinónicos de la fórmula I utilizables como colorantes de dispersión prenden muy bien al material de fibra orgánico sintético que se ha mencionado antes y especialmente a las fibras de tereftalato de polietilenglicol, y dan sobre estos materiales tinturas azules vigorosas, que tienen muy buena resistencia a la luz, al lavado, al frote, al sudor, a la sublimación, a los disolventes y al decatizado. Muy favorable es también en este aspecto el comportamiento de las mezclas de colorantes antraquinónicos conformes a este invento.
- 15.
- 20.

- Por otra parte, los colorantes antraquinónicos conformes a este invento pueden asimismo utilizarse muy bien en mezclas con otros colorantes de dispersión resistentes a la sublimación para teñir material textil por el procedimiento de fulardeo-termofijación. Muy digna de nota es también la circunstancia de que los colorantes de la fórmula I, al te -
- 25.

412824

- 13 -



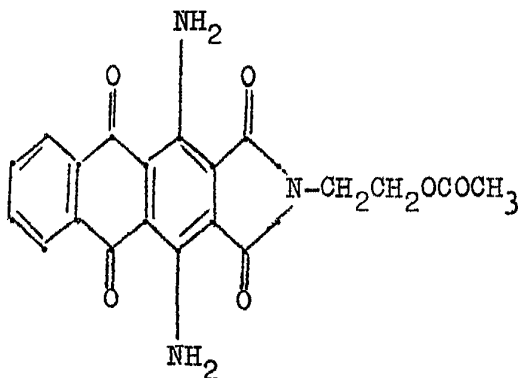
5. fir tejidos de poliéster tupidos o hilos de poliéster muy re-
torcidos, dan tinturas uniformes. Además, los nuevos colo-
rantes de la fórmula I tienen la valiosa propiedad de permiti-
tir sobre las fibras de poliéster texturizadas (por ejemplo,
"Crimplene") tinturas muy profundas, no barradas, que ade-
más tienen buena solidez, especialmente a la luz y a la su-
blimación. Los nuevos colorantes antraquinónicos presentan
también buena estabilidad en los baños y en la ebullición.

10. Los ejemplos que siguen ilustran el invento. Las
temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO I

15. Se agitan homogéneamente a 40° durante 15 minutos
35,1 g de beta-hidroxi-etilimida de ácido 1,4-diaminoantra-
quinon-2,3-dicarboxílico (= 1,3-dioxo-2-beta-hidroxi-etil-
-4,7-diamino-5,6-ftaloil-dihidroisocindol) en la mezcla de
350 g de clorobenceno y 80 g de trietilamina. En la mezcla,
enfriada hasta 25°, se instilan en el curso de 45 minutos y
con agitación sinérgica 30,6 g de anhídrido acético. A con-
tinuación, para completar la reacción, se agita por 5 ho-
20. ras todavía a 50° y por último se segrega en forma cristali-
na, por adición de 200 g de metanol, el producto de la reac-
ción de la fórmula

25.



412824



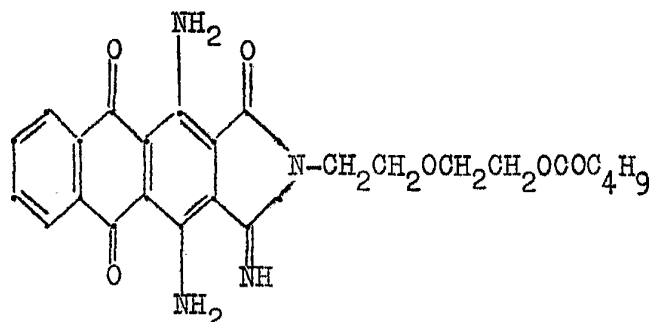
que se filtra, se lava con metanol y se seca.

5. Con la dispersión acuosa del colorante finamente dividido se tinte con matices azules verdosos muy puros tejido de tereftalato de polietileno. Las tinturas tienen muy buena solidez a la luz, a la humedad, al frote y a la sublimación.

EJEMPLO 2

10. Por calentamiento con 500 g de piridina a 90° se disuelven parcialmente 39,5 g de 1-imino-2-beta-hidroxietoxietil-3-oxo-4,7-diamino-5,6-ftaloil-dihidro-isoindol y luego se enfría hasta 40°. A esta temperatura se instilan en el curso de 20 minutos y agitando 24,1 g de cloruro de ácido n-valeriánico. Al cabo de 20 minutos, el colorante originado, de la fórmula

15.



20.

se precipita en forma de cristales finos de color azul obscuro por tratamiento de la mezcla reaccional con 500 cc de alcohol etílico. Se separan los cristales por filtración, se lavan con alcohol etílico y se secan.

25.

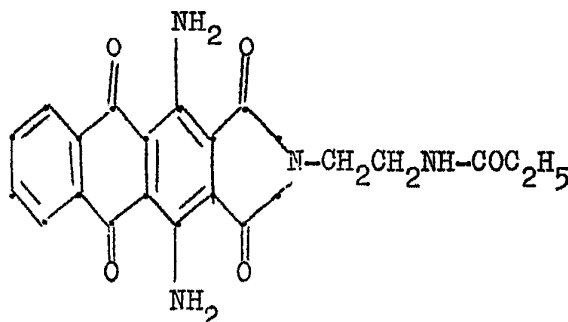
A partir de su dispersión acuosa, finamente dividida, estos cristales tienen las fibras de tereftalato de polietileno con matices azul-verdosos puros. Estas tinturas tienen excelente resistencia a la luz, al lavado y a la sublimación.

412824

- 15 -

EJEMPLO 3

En 350 g de 3-picolina calentada a 90° se dosifican por agitación 35 g de beta-aminooctilimida de ácido 1,4-diaminoantraquinon-2,3-dicarboxílico (= 1,3-dioxo-2-beta-aminooctil-4,7-diamino-5,6-ftaloildihidro-isoindol). Después del enfriamiento hasta 20°, se trata la mezcla con 18,5 g de cloruro de ácido propiónico; después de media hora a esta temperatura, la reacción queda completamente terminada y el colorante, de la fórmula



puede precipitarse casi por completo de la mezcla reaccional mediante adición de 350 g de metanol. Se le separa por filtración, se le lava con metanol y se le seca.

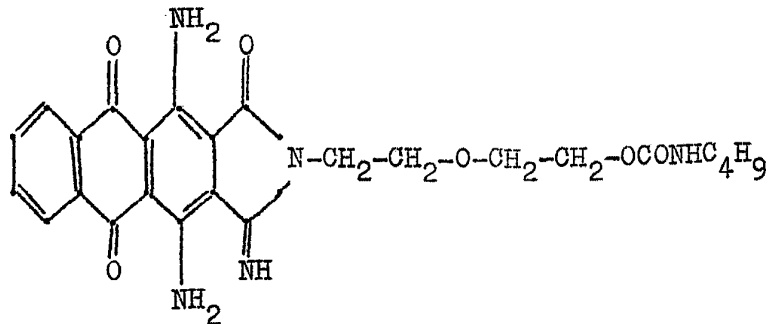
20. Con su dispersión acuosa finamente dividida se tñen con matices verdiazules puros tejidos de tereftalato de polietileno; estas tinturas tienen muy buena resistencia a la luz, al lavado, al frote y a la sublimación.

EJEMPLO 4

25. Se agitan a 60° durante media hora en 150 g de N,N-dimetilformamida 39,5 g de 1-imino-2-beta-hidroxietoxietil-3-oxo-4,7-diamino-5,6-ftaloil-dihidroisoindol. A continuación se instilan, a 40° y en el curso de 40 minutos, 39,6 g de isocianato de n-butilo y se completa la reacción a esta temperatura y con agitación energética duran



te 24 horas. El colorante azul oscuro, de la fórmula

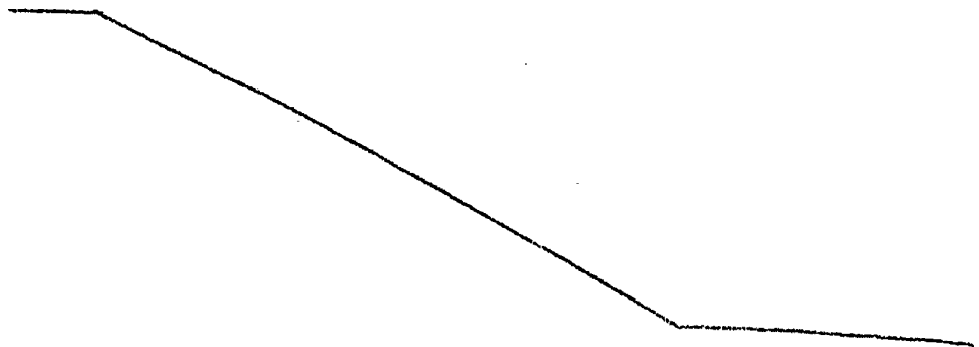


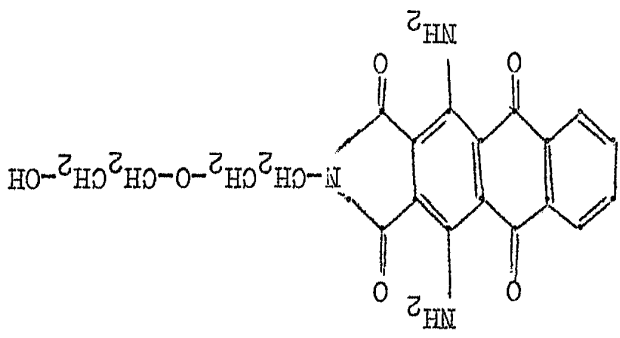
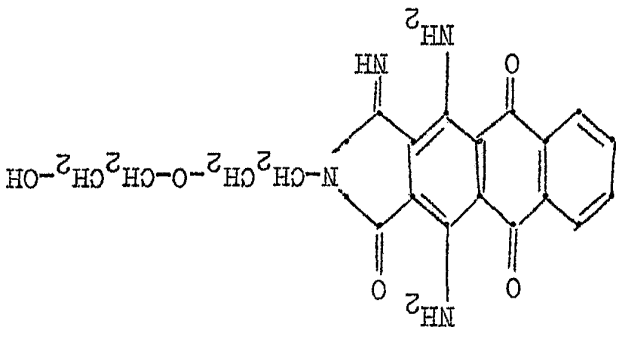
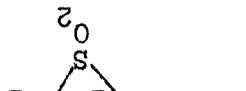
se precipita en forma cristalina al tratarse la mezcla reaccional con 150 g de metanol. Se le separa por filtración, se le lava con metanol caliente y se le seca.

10. Este colorante tñe, en su dispersión acuosa, finamente dividida, el tejido de fibra de tereftalato de polietileno con matices azules verdosos puros. Estas tinturas tienen excelente solidez a la luz, a la humedad y a la sublimación.

15. De manera análoga a la de los ejemplos anteriores se obtienen valiosos colorantes azules si se hacen reaccionar los compuestos hidroxílicos reseñados en la columna I de la tabla que sigue con los agentes de acilación reseñados en la columna II.

20. Los colorantes que se originan dan todos, al teñir fibras de poliéster, matices azules puros y brillantes.



II	I		
Cl-CO-CH_3		1	5.
$\text{Cl-CO-C}_2\text{H}_5$	"	2	10.
$\text{Cl-CO-C}_3\text{H}_7(-n)$	"	3	
$\text{Cl-CO-C}_4\text{H}_9(-n)$	"	4	
$\text{Cl-CO-C(CH}_3)_3$	"	5	
$\text{Cl-CO-C(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	6	
$\text{Cl-CO-C}_6\text{H}_5$	"	7	15.
O=N-N-CH_3	"	8	
$\text{O=C-N-C}_6\text{H}_5$	"	9	
Cl-CO-CH_3		10	20.
$\text{Cl-CO-C}_2\text{H}_5$	"	11	
$\text{Cl-CO-C}_3\text{H}_7(-n)$	"	12	
$\text{Cl-CO-C}_6\text{H}_5$	"	13	25.
$\text{Cl-CO-C(CH}_3)_3$	"	14	
$\text{O=C-N-C}_6\text{H}_5$	"	15	
O=C-N-CH_3	"	16	
			

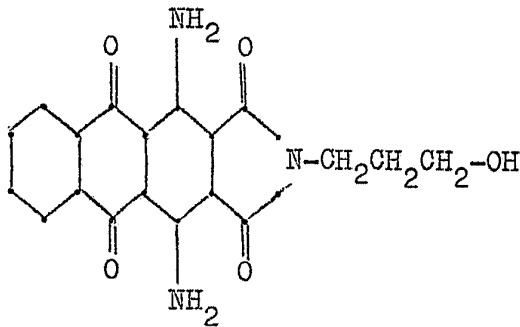
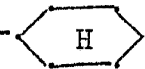

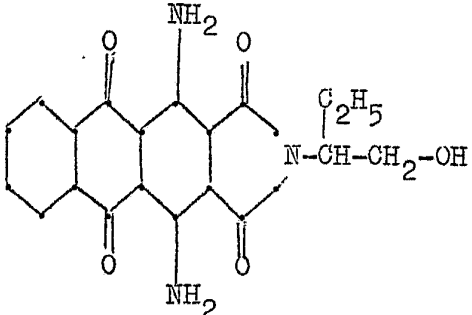
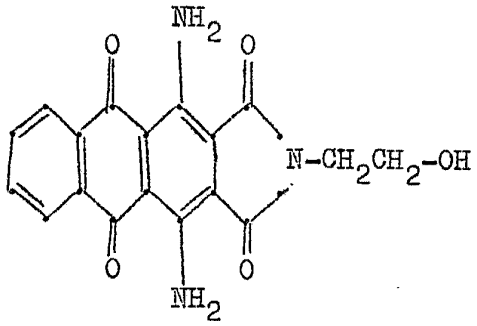


20

412824



1973

	I	II
5.	45 	Cl-CO- 
	46 "	Cl-CO-CH ₃
10.	47 "	Cl-CO- 
	48 	Cl-COCHCl
15.	49 "	Cl-CO-C ₂ H ₅
	50 "	Cl-CO-C ₆ H ₅
20.	51 "	Cl-CO-CH ₃
	52 "	O=C=N-C ₄ H ₉ (-n)
	53 "	O=C=N-C ₆ H ₁₃
	54 "	O=C=N-C ₆ H ₅
	55 "	O=C=N-C ₆ H ₄ -Cl(-p)
25.	56 	Br-CO-C ₂ H ₅

412824



		I	II
5.	57	<p>Chemical structure of a phthalimide derivative. It consists of a benzene ring fused to a five-membered imide ring. The imide ring has two carbonyl groups (C=O) and an NH group. The nitrogen atom is substituted with an ethylcarbamoyl group (-CH₂CH₂-OH). There are two amino groups (-NH₂) attached to the benzene ring at the 2 and 6 positions relative to the imide ring.</p>	Cl-CO-C ₃ H ₇ (-n)
	58	"	Cl-CO-C ₄ H ₉ (-n)
10.	59	"	Cl-CO-C(CH ₃) ₃
	60	"	Cl-CO-C ₆ H ₅
	61	"	O=C=N-C ₄ H ₉ (-n)
	62	"	Cl-CO-C ₆ H ₄ -Cl (-o)
15.	63	"	Cl-CO-C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)
	64	"	Cl-CO-C ₆ H ₄ -CH ₃ (-p)
	65	"	Cl-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃ (-p)
	66	"	Cl-CO-CH ₂ -Cl
	67	"	Cl-CO-CH=CH ₂
20.	68	"	O=C=N-CH ₃
	69	"	O=C=N-C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)
	70	"	O=C=N-C ₆ H ₁₃ (-n)
	71	"	O=C=N-C ₂ H ₅
25.	72	"	O=C=N-
	73	"	O=C=N-CH ₂ -C ₆ H ₅
	74	"	Cl-CO-

20 MAR.



	I	II	
5.	75	 <chem>CC(O)CNc1c(N)c2c(c1)C(=O)c3ccccc3C(=O)c2N</chem>	Cl-CO-C ₂ H ₅
	76	"	Cl-CO-C ₃ H ₇ (-n)
10.	77	"	Cl-CO-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃
	78	"	Cl-CO-C ₆ H ₅
	79	"	O=C=N-C ₄ H ₉ (-n)
	80	"	O=C=N-C ₆ H ₅
15.	81	"	Cl-CO-
	82	"	Cl-SO ₂ -C ₆ H ₅
20.	83	 <chem>OCCNCCNc1c(N)c2c(c1)C(=O)c3ccccc3C(=O)c2N</chem>	Cl-CO-CH ₃
25.	84	 <chem>CC(=O)OCCNc1c(N)c2c(c1)C(=O)c3ccccc3C(=O)c2N</chem>	Cl-CO-CH ₃

412824

- 23 -

20.A

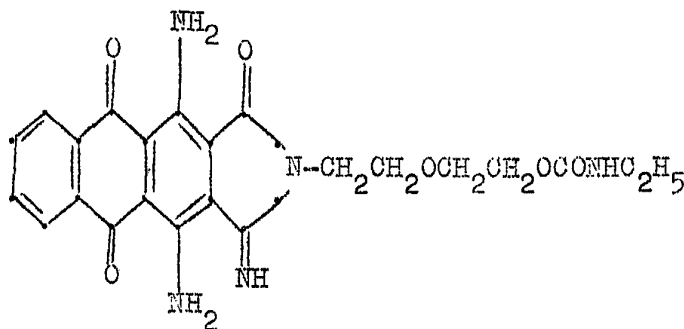
EJEMPLO 5

5. A 100°C, se agitan durante media hora en 500 g de 3-picolina 39,4 g de 1-imino-2-beta-hidroxi-etoxi-etil-3-oxo-4,7-diamino-5,6-ftaloil-dihidroisoindol, se enfría hasta 40°C la solución parcial y, a esta temperatura y agitando, se la trata a gotas y en el curso de 1½ horas con 28,4 g de isocianato de etilo.

10. Para completar la reacción, se mantiene dicha temperatura por 24 horas todavía, hasta que en el cromatograma de capa fina la banda del material de partida ha desaparecido por completo. El producto de la reacción puede precipitarse en forma prácticamente cuantitativa por adición de 500 g de metanol. Se le separa por filtración a la temperatura del ambiente y se le lava con metanol. El producto azul oscuro

15. así obtenido se introduce, sin ulterior secado, en 400 g de ácido clorhídrico concentrado y a continuación se agita durante media hora a 50-60°C. Por filtración se separa a la temperatura del ambiente, en forma prácticamente cuantitativa, la mezcla de colorantes de las fórmulas

20.

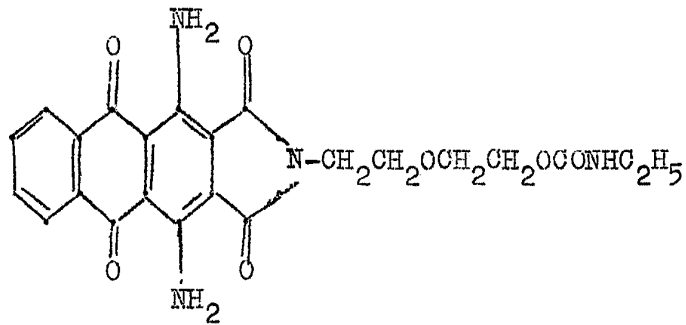


25.

y



20



5.

que se lava neutramente con agua y se seca.

10. A partir de su dispersión acuosa finamente dividida, este colorante tiñe las fibras de tereftalato de polietileno con matices azules verdosos muy puros. Estas tinturas tienen muy buena resistencia al frote, al lavado, a la luz y a la sublimación.

15. Se obtiene un colorante prácticamente idéntico, de propiedades de solidez igualmente buenas, si en lugar de 39,4 g de 1-imino-2-beta-hidroxi-etoxi-etil-3-oxo-4,7-diamino-5,6-dihidroisocindol se parte de una mezcla de 19,7 g de este compuesto con 19,7 g de beta-hidroxi-etoxi-etilimida de ácido 1,4-diaminoantraquinon-2,3-dicarboxílico, se acila esta mezcla de la manera que se ha descrito antes, se aísla la mezcla de colorantes resultantes y se la convierte inmediatamente en una dispersión acuosa fina.

20.

EJEMPLO 6

25. Se dispersan en 4000 g de agua 2 g del colorante obtenido según el Ejemplo 5. A esta dispersión se añaden, en concepto de agente hinchador, 12 g de la sal sódica de o-fenilfenol y 12 g de fosfato de diamonio y se tiñen 100 g de hilo de tereftalato de polietilenglicol durante 1½ horas, a 95-98°. Se enjuaga la tintura y se la trata finamente con solución acuosa de hidróxido sódico y con un dispersante.

412824

- 25 -



Se obtiene así una tintura azul de color vivo, resistente a la luz y a la sublimación.

5. Si en este ejemplo se reemplazan los 100 g de hilo de tereftalato de polietilenglicol por 100 g de tejido de triacetato de celulosa, se tiñe en las condiciones que se han indicado y a continuación se enjuaga con agua, se obtiene una tintura azul de color vivo y de muy buena solidez al lavado y a la sublimación.

EJEMPLO 7

10. En un aparato para estampar se suspenden finamente 2 g del colorante obtenido según el Ejemplo 1 en 2000 g de agua que contienen 4 g de éter oleilpoliglicólico. El pH del baño tintóreo se ajusta a 4-5 con ácido acético.

15. Se introducen luego a 50° 100 g de tejido de tereftalato de polietilenglicol, se calienta el baño en el curso de 30 minutos hasta 140° y se tiñe a esta temperatura durante 50 minutos. A continuación se enjuaga la tintura con agua, se le enjabona y se la seca. Observando estas condiciones se obtiene una tintura azul igual, de color intenso y sólida al sudor, a la luz y a la sublimación.
- 20.

Los colorantes que se describen en los otros ejemplos dan por este procedimiento tinturas de calidad equivalente.

EJEMPLO 8

25. Se impregna a 40°, en un fular, tejido de tereftalato de polietilenglicol con un baño de la composición siguiente:

20 g del colorante obtenido según el Ejemplo 11, finalmente disperso en

412824



- 7,5 g de alginato sódico,
- 20 g de trietanolamina,
- 20 g de éter octilfenolpoliglicólico y
- 900 g de agua.

5. El tejido, exprimido hasta el 100% aproximadamente, se seca a 100° y a continuación se fija durante 30 segundos a temperatura de 210°. El género teñido se enjuaga con agua; se enjabona y se seca. En estas condiciones se obtiene una tintura azul de color intenso y sólida al frote, a la luz y a la sublimación.
- 10.

Los colorantes descritos en los otros ejemplos dan por este procedimiento tinturas de calidad equiparable.

Ejemplo 9

15. 7 g del colorante obtenido según el Ejemplo 5 se muelen en un molino de bolas con 13 g de polvo de lejía residual de celulosa sulfítica y 100 cc de agua. La pasta resultante se seca por pulverización. Se obtiene un preparado colorante seco.

EJEMPLO 10

20. En un molino de bolas se muelen hasta formar un polvo fino 7 g del colorante obtenido según el Ejemplo 1 con 4 g de sodio dinaftilmetandisulfónico, 4 g de sulfato sódico de acetilo y 5 g de sulfato sódico anhidro. El preparado colorante obtenido puede hacerse una pasta con un poco de agua y luego se añaden a través de un tamiz a 4000 litros de un baño tintóreo que contiene 3 partes de sulfato sódico de laurilo.
- 25.

EJEMPLO 11

En presencia de agua y de arena de cuarzo como mol

412824

- 27 -

412824



- turantes se muele 1 g del colorante obtenido según el Ejemplo 1 junto con 2 g de sodio ligninsulfónico y 2 g de sal sódica del ácido dinaftilmetan-disulfónico, hasta que el tamaño medio de las partículas se halla en el orden de magnitud de 1 micra. Se separa del molturante, por tamización, la suspensión finamente dispersa que se ha obtenido y se la evapora hasta sequedad.
- 5.

- Se dispersan 3 g de este preparado colorante en 4000 g de agua y a esta dispersión se añaden 2 g de sodio dinaftilmetan-disulfónico, 20 g de fosfato de diamonio y 20g de sal sódica de o-fenilfenol como cromatóforo (carrier), con lo que se obtiene un baño para la tinción con carrier.
- 10.

EJEMPLO 12


- En un agitador de turbina (del tipo Homo-Rex) se introduce despacio, en pequeñas porciones, una mezcla líquida de 62 g de aducto de nonilfenol-óxido de etileno (relación molar = 1:12) y 8 g de éter monometílico de etilenglicol, más 20 g del colorante obtenido según el Ejemplo 5. Se obtiene un preparado colorante viscoso y prácticamente anhidro.
- 15.

- Para preparar un baño de fulardeo, pueden diluirse por agitación 3 gramos del preparado colorante en 100 mililitros de una solución acuosa que contenga 25 g de solución de alginato sódico al 2,5% y 2 g de trietanolamina.
- 20.

REIVINDICACIONES

- Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza número 4169/72 del 21 de Marzo de 1972.
- 25.

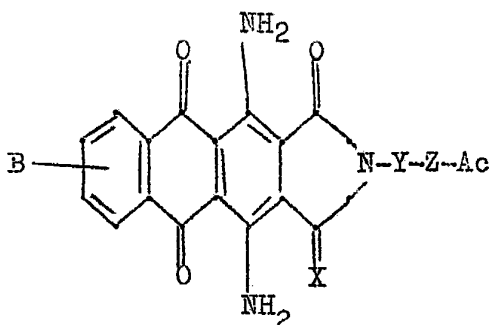
1.- Procedimiento para la preparación de nuevos





colorantes antraquinónicos de difícil solubilidad en agua,
de la fórmula

5.



en la que

10.

X es un átomo de oxígeno o un grupo NH;

Y es un radical alquilénico, eventualmente substituído y que eventualmente está interrumpido por átomos de oxígeno, de nitrógeno o de azufre;

15.

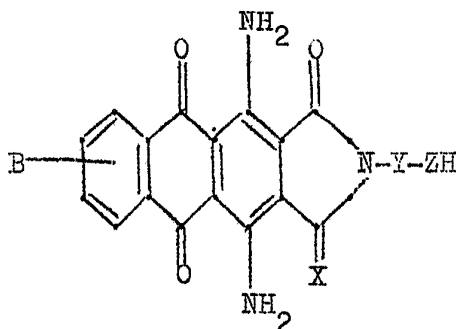
Z es un átomo de oxígeno o un grupo $-NR_1$ (donde R_1 representa un radical alquílico o un átomo de nitrógeno);

Ac es el radical acílico de un ácido orgánico carboxílico, sulfónico o carbámico; y

20.

B es un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno, caracterizado por hacerse reaccionar antraquinonimidias de la fórmula

25.



en la que

B, X, Y y Z tienen el mismo significado que se les ha



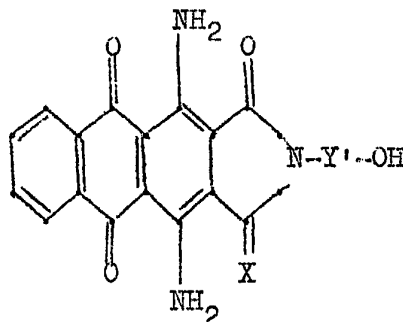
atribuido antes,

con un agente de acilación que se deriva de un ácido carboxílico, de un ácido carbámico o de un ácido sulfónico.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar antraquinonimidias en las que R₁ y B son átomos de hidrógeno.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por acilarse antraquinonimidias de la fórmula

10.



15.

en la que

X tiene el mismo significado que en la reivindicación 1 e

20. Y' es un radical alquilénico, eventualmente interrumpido por átomos de oxígeno,

con un derivado de un ácido carboxílico o de un ácido carbámico.

25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por acilarse con un ácido carboxílico libre, un anhídrido o haluro de ácido carboxílico o un isocianato.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por acilarse, con derivados de ácido carboxílico, compuestos en los que X = O.

6.- Procedimiento según la reivindicación 3, ca-

412824

- 30 -

412824



racterizado por acilarse, con derivados de ácido carboxílico, compuestos en los que $X = NH$.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por acilarse, con isocianatos, compuestos en los que $X = O$.

8.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por acilarse, con isocianatos, compuestos en los que $X = NH$.

10. 9.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes antraquinónicos de difícil solubilidad en agua.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 30 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Marzo de 1973

15.

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

MLA