



CO9B

PATENTE
DE
INVENCIÓN

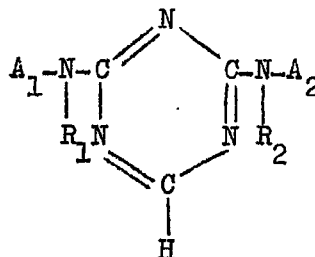
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES DE TINA CON RADICALES TINABLES POLICICLICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes de tina que corresponden a la fórmula general

5.



10.

en la que

R₁ y R₂

significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico de peso molecular



bajo y

A_1 y A_2 significan un radical tinable con 3 a 6 anillos condensados, igual o diferente.

5. En calidad de radicales R_1 y R_2 entran en cuenta los grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono, como los grupos de metilo, etilo, propilo o isopropilo, y preferentemente los átomos de hidrógeno.

10. En calidad de radicales tinables A_1 y A_2 entran en cuenta los radicales de compuestos policíclicos, como las antrapirimidinas, las antrapiridonas, las antrapirimidonas, las azabenzantronas, las benzoantronas, las antantronas, las antrimidas, las isotiazolantronas, las pirazolantronas, las pirimidantronas, los compuestos antraquinónicos que se derivan del 9,10-dioxoantraceno y que eventualmente contienen todavía otros

15. anillos carbocíclicos y heterocíclicos yuxtacondensados, como las quinazolinantraquinonas, las oxazolantraquinonas, las diazolantraquinonas, las oxadiazolantraquinonas, las pirazolantraquinonas, las piracinoantraquinonas y, preferentemente ligadas en posición 2 u 8, las 3,4-ftalocilacridonas, lo mismo que los

20. radicales, ligados en posición 1 ó 2, de antraquinonas, radicales todos ellos que pueden llevar los substituyentes usuales para los colorantes de tina. Substituyentes de esta índole, son, por ejemplo: los átomos de halógeno (en particular, cloro flúor o bromo) y los grupos de alquilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, aralcoxilo, arilamino, alquilmercapto, arilmercapto,

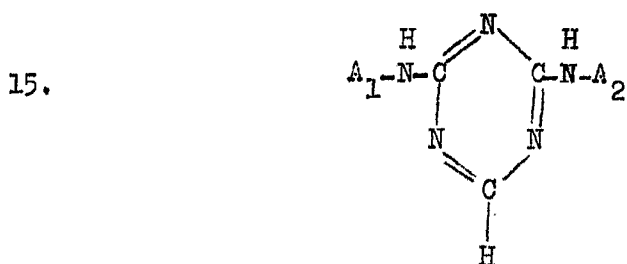
25. ciano y tiociano. Por "alquilo" se significan particularmente aquí y en lo que sigue, radicales con 1 a 4 átomos de carbono; por "arilo", en particular radicales como los de fenilo, toliilo, clorofenilo, metoxifenilo o naftilo; y por "aralquilo", en particular el radical bencílico. Substituyentes especialmente importantes son además el grupo acílico y el grupo acilamínico.

30. El concepto de "acilo" abarca sobre todo los radicales de ácidos



5. carboxílicos o sulfónicos aromáticos, en particular los de la serie bencénica, o radicales de peso molecular bajo (es decir, provistos de 1 a 4 átomos de carbono) de alcanofilo o alquilsulfonilo, como, por ejemplo, el radical acetílico, benzoílico, p-clorobenzoílico, p-fenilbenzoílico, bencensulfonílico o p-toluensulfonílico; y además los radicales carboalco-xílicos de peso molecular bajo, lo mismo que los grupos de amida de ácido sulfónico o de amida de ácido carboxílico, cuyos átomos de nitrógeno puede estar substituidos con radicales de alquilo o arilo, como, por ejemplo, el radical carbo-etoxílico, carbamoílico o sulfamoílico.
- 10.

Se prefieren los colorantes de la fórmula general

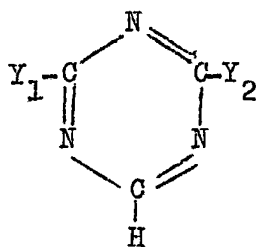


20. en la que A_1 y A_2 significan un radical antraquinónico ligado en la posición 1 ó 2 o bien un radical 3,4-ftaloilacridónico ligado en la posición 2 u 8 y
25. A_1 y A_2 pueden llevar los substituyentes que se han indicado.

La preparación de los colorantes se realiza por reacción de 2 moles de un compuesto de la fórmula



o de una mezcla de ambos, con una triacina de la fórmula



5.

donde o bien

Z₁ y Z₂ son un átomo de halógeno,
mientras que

10. Y₁ e Y₂ son radicales de la fórmula -NHR₁ y -NHR₂,
o bien

Z₁ y Z₂ son radicales de la fórmula -NHR₁ y -NHR₂,
mientras que

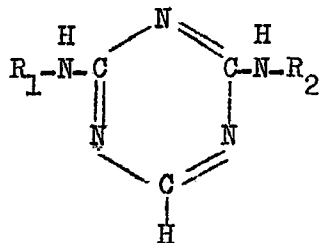
Y₁ e Y₂ son átomos de halógeno

15.

En calidad de átomos de halógeno entran en cuenta el bromo y, preferentemente, el cloro.

Así pues, se condensan 2 moles de un compuesto de la fórmula A₁-halógeno o A₂-halógeno, o de una mezcla cualquiera de ambos, con un compuesto de la fórmula general

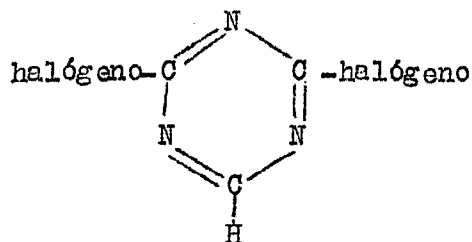
20.



25.

o bien se condensan 2 moles de un compuesto de la fórmula A₁-NHR₁ o A₂-NHR₂, o de una mezcla cualquiera de ambos, con 1 mol del compuesto de la fórmula general

30.





El empleo de la mezcla de los compuestos tinables puede efectuarse simultáneamente o por etapas. Mediante tales combinaciones es posible crear matices mixtos.

Estos procedimientos de preparación son de conocimiento general. Si se adopta la primera vía (A_1 -halógeno, A_2 -halógeno y diaminotriacina), es ventajoso usar un catalizador de CuI-piridina como el que se describe en la patente francesa n^o 1-603058 (Case 1-6247/E). En este caso cabe señalar como materias de partida A_1 -halógeno o respectivamente A_2 -halógeno apropiadas las siguientes, por ejemplo:

10. halogenantraquinonas, y más precisamente lo mismo halogenantraquinonas alfa que beta, como, por ejemplo:

- 1- cloroantraquinona,
- 1,3-dicloroantraquinona,
- 15. 1,5-dicloroantraquinona,
- 1,6-dicloroantraquinona,
- 1,8-dicloroantraquinona,
- 1-bromoantraquinona,
- 1,5-dibromoantraquinona,
- 1,8-dibromoantraquinona,
- 20. 2- cloroantraquinona,
- 2,6-dicloroantraquinona,
- 2,7-dicloroantraquinona,
- 2-bromoantraquinona,
- 25. 2,6-dibromoantraquinona,
- 2,7-dibromoantraquinona,
- 1- cloro-5-acetilaminoantraquinona,
- 1- cloro-4- benzoilaminoantraquinona,
- 1- cloro-4- (p- clorobenzoilamino)-antraquinona,
- 30. 1- bromo-4- benzoilaminoantraquinona,
- 1- bromo-4- (4'-fenilbenzoilamino)-antraquinona,
- 1- cloro-5- (p- clorobenzoilamino)-antraquinona,



- 1-bromo-5-benzoilaminoantraquinona,
- 1-cloro-2-metilantraquinona,
- 1-cloro-4-metilantraquinona,
- 1-cloro-4-metoxiantraquinona,
- 5. 1-bromo-2-metoxiantraquinona,
- 1-bromo-4-metoxiantraquinona,
- 1-cloro-3-acetil-4-amino-antraquinona,
- 1-cloro-4-anilido-antraquinona,
- 1-cloro-4-fenilmercaptoantraquinona,
- 10. 1-cloro-5-fenilmercaptoantraquinona,
- 2-cloro-3,4-ftaloilacridona,
- 2,5,7-tricloro-3,4-ftaloilacridona,
- Bz-1-clorobenzantrona,
- Bz-1-bromobenzantrona,
- 6-Bz-1-diclorobenzantrona,
- 15. 6-Bz-1-dibromobenzantrona,
- dicloroantantrona,
- dibromoantantrona,
- dibromobenzopirenquinona y
- tribromopirantrona.
- 20.

Si se parte de dihalogentriacinas y compuestos de la fórmula A_1-NHR_1 o A_2-NHR_2 , se emplean en lugar de las halogenantraquinonas, como es lógico, las respectivas aminoantraquinonas alfa o beta, como por ejemplo:

- 25. la 1-aminoantraquinona,
- la 1-amino-4-metoxiantraquinona,
- la 1-amino-4-acetilaminoantraquinona,
- la 1-amino-4-benzoilamino-antraquinona,
- la 1-amino-4-(p-toluensulfonilamino)-antraquinona,
- 30. la 1-amino-4-(p-clorobenzoilamino)-antraquinona,
- la 1-amino-4-anilido-antraquinona,
- la 1-amino-4-[p-(N,N-dimetilsulfamido)-benzoilamino]-antraquinona,



- la 1-amino-4-fenilmercapto-antraquinona,
- la 1-amino-4-(4'-fenil-benzoilamino)-antraquinona,
- la 1-amino-4-cloroantraquinona

y asimismo las respectivas 1-aminoantraquinonas que en vez de estar substituídas en la posición 4 lo están en la posición 5 u 8,

- la 2-amino-antraquinona,
- la 1-amino-2-metil-antraquinona,
- la 1-amino-3-cloro-antraquinona,
- 10. la 1-amino-6,7-dicloro-antraquinona,
- la 1-amino-6-fenilmercapto-antraquinona,
- la 1-amino-7-fenilmercapto-antraquinona,
- la 1-amino-6-cloro-7-fenilmercapto-antraquinona,
- la 1-amino-7-cloro-6-fenilmercapto-antraquinona,
- 15. la 1,4-diamino-2-acetil-antraquinona,
- la 2-amino-3-cloro-antraquinona,
- la 2-amino-4-cloro-antraquinona,
- la 1-amino-2-cloro-antraquinona,
- la 1-amino-6-cloro-antraquinona,
- 20. la 1-amino-3-cloro-6-metil-antraquinona,
- la 1-amino-2-metil-3-cloro-antraquinona,
- la 1-amino-7-cloro-antraquinona,
- la 2-amino-3,4-ftaloilacridona,
- la 2-amino-6- o 7-cloro-3,4-ftaloilacridona,
- 25. la 2-amino-6-trifluorometil-3,4-ftaloilacridona,
- la 2-amino-5,7-dicloro-3,4-ftaloilacridona,
- la 2-amino-1,7-dicloro-3,4-ftaloilacridona,
- la 8-amino-5-cloro-3,4-ftaloilacridona,
- la 7-amino-1,2-benzo-5,6-ftaloilacridona,
- 30. la aminoantantrona y
- la aminoisotiazolantrona.

Los productos conformes a este invento sirven para teñir y estampar los más diversos materiales, y especialmente pa-



ra teñir y estampar fibras de celulosa natural o regenerada en presencia de agentes reductores (como, por ejemplo, ditio-nito).

- Las tinturas que se obtienen se distinguen por sobresalientes propiedades de igualdad. Las propiedades de solidez son por lo general muy buenas, en particular la solidez a la luz, al agua, al cloro y a la ebullición en sosa. Los nuevos colorantes reservan bien las fibras de poliéster o las maculan tono en tono, lo que los hace aptos para teñir las fibras mixtas en mezcla con colorantes de dispersión.
- 5.
- 10.

- Los nuevos colorantes pueden emplearse también como pigmentos. Merced a sus propiedades favorables, se los puede utilizar para las más diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa y éteres o ésteres de celulosa, o bien superpoliamidas y respectivamente superpoliuretanos o poliésteres en la masa para hilar, lo mismo que para preparar barnices coloreados o componentes coloreados para los barnices, soluciones coloreadas o productos coloreados de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, resinas alquídicas, fenoplastos, poliolefinas (como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno y el poliacrilonitrilo), goma, caseína, silicea y resinas de silicona. Además, son utilizables con ventaja en la fabricación de lápices de colores, preparados cosméticos o placas de laminación.
- 15.
- 20.
- 25.

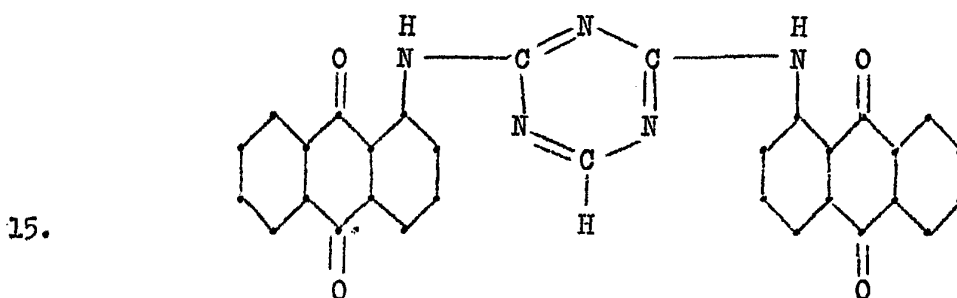
Ejemplo 1

- A una suspensión constituida por 10 partes de 1-cloroantraquinona, 2,22 partes de 2,4-diamino-s-triacina y 5,3 partes de carbonato sódico en 70 partes de nitrobenzeno se añade una solución de 1 parte de yoduro de cobre en 2 partes de
- 30.



- piridina y se calienta todo ello a 180-185° C en el curso de 1 hora. Al cabo de 4 horas, se enfría hasta 100° C y se separa por filtración el precipitado amarillo. Se lava el residuo primeramente con un poco de nitrobenzeno y luego con metanol y, a fondo, con agua. Se agita la torta de prensa durante 1/2 hora en 500 partes de ácido nítrico al 6 %, a 90°, se separa por filtración el colorante amarillo, se le lava neutramente, y se le seca. El colorante, obtenido con un rendimiento superior al 90 %, corresponde a la fórmula
- 5.

10.

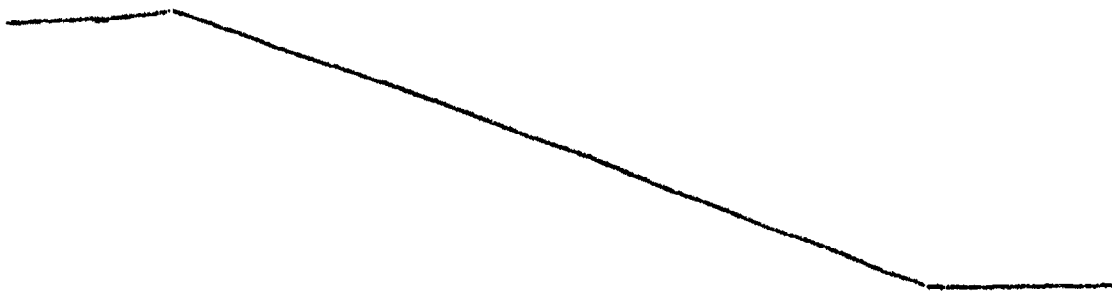


y tñe el algodón, en tina de hidrosulfito con tonos amarillos de buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 2

20. Si en el Ejemplo 1 se reemplazan las 10 partes de 1-cloroantraquinona por la cantidad indicada en la columna I de la tabla que sigue de las halogenantraquinonas reseñadas en la columna II, se obtienen colorantes que tñen el algodón, en tina, con los matices reseñados en la columna III.

25.





I	II	III
11,2	1-bromoantraquinona	amarillo
10,0	2-cloroantraquinona	amarillo
5. 15,1	1-cloro-4-benzoilamino-antraquinona	rojo
15,35	1-cloro-4-(p-clorobenzoilamino)-antraquinona	rojo
15,1	1-cloro-5-benzoilamino-antraquinona	amarillo dorado
15,35	1-cloro-5-(p-clorobenzoilamino)-antraquinona	" "
10. 10,6	1-cloro-4-metil-antraquinona	amarillo
11,2	1-cloro-4-metoxi-antraquinona	anaranjado
12,4	1-bromo-4-metoxi-antraquinona	"
12,4	1-cloro-3-acetil-4-amino-antraquinona	azul
15. 13,8	1-cloro-4-anilido-antraquinona	azul
14,5	1-cloro-5-fenilmercapto-antraquinona	amarillo
14,8	2-cloro-3,4-ftaloilacridona	azul
16,25	1-bromo-4-benzoilamino-antraquinona	rojo

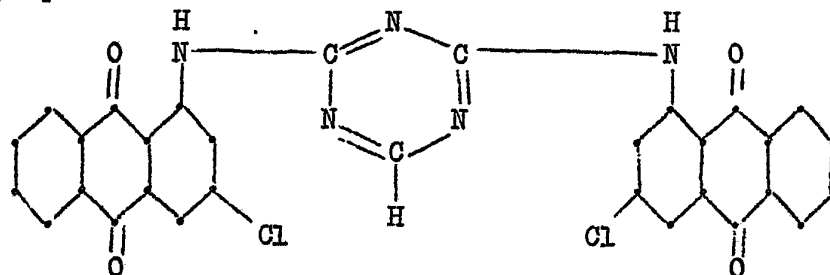
Ejemplo 3

20.

Se agitan a 180-185° C durante 4 horas 2,22 partes de 2,4-diamino-s-triacina y 11,4 partes de 1,3-dicloroantraquinona en presencia de 5,3 partes de carbonato sódico en polvo, 1 parte de yoduro de cobre y 3 partes de piridina en 70 partes de nitrobenceno. Después del enfriamiento hasta 80° C, se separa por filtración el colorante amarillo precipitado y se le elabora como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtienen 12,2 partes del colorante de la fórmula

25.

30.





Este colorante tiñe el algodón, en tina, con tonos amarillo verdosos, brillantes y sólidos.

5. Si se reemplazan las 11,4 partes de 1,3-dicloroantraquinona por 11,4 partes de 1,6-dicloroantraquinona o respectivamente de 1,7-dicloroantraquinona, se obtiene un colorante que tiñe el algodón, en tina, con tonos amarillos neutros.

Ejemplo 4

10. Se agitan durante 2 horas a 145-150° C y a continuación en reflujo por dos horas todavía 3 partes de 2,4-dicloro-s-triacina y 14,1 partes de 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona en 70 partes de o-diclorobenceno y en presencia de 2,5 partes de carbonato sódico. Después del enfriamiento, se separa por filtración el colorante precipitado y se le lava, primeramente con un poco de o-diclorobenceno y luego, a fondo, con metanol y agua. El colorante obtenido tiñe el algodón, en tina de hidrosulfito, con matices rojos que presentan excelente resistencia a la humedad y a la luz.

15. En lugar de las 3 partes de 2,4-dicloro-s-triacina, pueden emplearse con resultado igualmente bueno 4,8 partes de 2,4-dibromo-s-triacina o 6,4 partes de bromhidrato de 2,4-dibromo-s-triacina. Si se emplea el bromhidrato, resulta conveniente aumentar en forma correspondiente la cantidad de carbonato sódico.

25. Prescripción tintórea I:

30. A temperatura de 50 a 70°, se tina 1 parte de colorante con 10 volúmenes de lejía de sosa cáustica de 36° Bé y 5 partes de hidrosulfito sódico en 200 partes de agua. Se añade esta tina generatriz a un baño tintóreo que contiene, en 2000 partes de agua, 5 volúmenes de sosa cáustica de 36° Bé y 3,7 partes de hidrosulfito sódico y, a 40°, se introducen 100



partes de algodón. Al cabo de 10 minutos se agregan 15 partes de cloruro sódico y al cabo de 20 minutos más otras 15 partes y se tiñe a 40° durante 45 minutos. Luego se exprime el algodón, se le oxida y se le acaba de la manera ordinaria.

5. Prescripción tintórea II:

Se muelen en húmedo 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 1 y 0,5 partes del amarillo de dispersión 84 del CI con 2,5 partes de una solución acuosa al 50 % de la sal sódica del ácido dinaftilmetandisulfónico. Con este preparado colorante, 2 partes de sulfato amónico y 1000 partes de agua se prepara un baño y se ajusta el pH de éste, valiéndose de fosfato monosódico, a 6,0-6,9.

10.

En este baño se introducen 100 partes de un tejido mixto de algodón y poliéster (67 % de poliéster) y se calienta en el curso de 45 minutos hasta 120-125° C. Se tiñe a esta temperatura y en recipiente cerrado durante 60 minutos, se deja enfriar hasta 60-70° C y se añaden 20 volúmenes de lejía de sosa cáustica de 36° Bé y 5 partes de hidrosulfito sódico. Al cabo de 45 minutos, se exprime el tejido, se le oxida y se le acaba de la manera ordinaria. Se obtiene un tejido mixto teñido de amarillo.

15.

20.

Tinción pigmentaria

Se mezclan 5 partes del colorante mencionado en el Ejemplo 1 con 95 partes de ftalato de dioctilo y se muele la mezcla en un molino de bolas hasta que las partículas del colorante son menores de 3 micras.

25.

0,8 partes de esta pasta de ftalato de dioctilo se mezclan con 13 partes de cloruro de polivinilo, 7 partes de ftalato de dioctilo y 0,1 parte de estearato de cadmio y luego se lamina la mezcla durante 5 minutos en una calandria de dos rodillos a 140°.

30.



Se obtiene un material teñido de amarillo, con buenas propiedades de migración y buena resistencia a la luz.

Tinción con laca

a) Nitrolaca

5. Se muelen en un molino de pitones 40 partes de una laca de nitrocelulosa, 2,375 partes de dióxido de titanio y 0,25 partes del colorante del Ejemplo 1, durante 16 horas. La laca resultante se extiende en capa tenue sobre una hoja de aluminio. Resulta una tintura amarillo dorada de excelente resistencia a la luz.

b) Laca de resina alquídica

15. En un molino de bolas se muelen durante 48 horas 10 g de dióxido de titanio y 2 g del pigmento preparado según el Ejemplo 2, tercer colorante de la tabla, con una mezcla de 26,4 g de resina alquídica de coco, 24,0 g de resina de melamina-formaldehído (50 % de materia sólida), 8,8 g de éter monometílico de etilenglicol y 28,8 g de xileno.

20. Si se pulveriza esta laca sobre una hoja de aluminio, se la somete a secado previo por 30 minutos a la temperatura del ambiente y luego se la cuece a 120° C, durante 30 minutos, se obtiene un laqueado rojo límpido, que, además de tener buena intensidad cromática, se distingue por buena resistencia al sobrelaqueado, extraordinaria resistencia a la luz y buena resistencia a la intemperie.

25.

= . =

REIVINDICACIONES

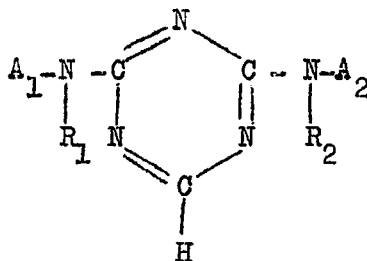
30. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 1327/73 del 30 de Enero de 1973 y nº 12250/73 del 27 de Agosto de 1973.

MG



1.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes de tina con radicales tinables policíclicos de la fórmula

5.



10.

en la que

R_1 y R_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico de peso molecular bajo y

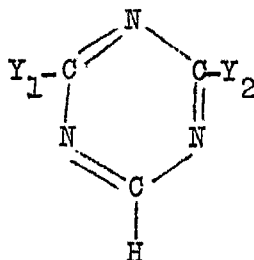
A_1 y A_2 significan un radical tinable con 3 a 6

15.

anillos condensados, igual o diferentes,

caracterizado por condensarse en la relación molar de 2:1 un compuesto de la fórmula A_1-Z_1 o A_2-Z_2 , o una mezcla de ambos, con una triacina de la fórmula

20.



25.

donde o bien

Z_1 y Z_2 son cada uno un átomo de halógeno, mientras que

Y_1 e Y_2 son radicales de la fórmula $-NHR_1$ y $-NHR_2$, o bien

30.

Z_1 y Z_2 son radicales de la fórmula $-NHR_1$ y $-NHR_2$, mientras que

MCE

422703



Y_1 y Y_2 son átomos de halógeno.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de compuestos de las fórmulas indicadas en los que A_1 y A_2 significan cada uno un radical antraquinónico ligado en la posición 1 ó 2 o un radical 3,4-ftaloilacridónico ligado en la posición 2 u 8, mientras que R_1 y R_2 son hidrógeno.

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de compuestos de las fórmulas A_1-Z_1 o A_2-Z_2 en los que A_1 y A_2 son radicales tinables, insustituídos o sustituidos con cloro, flúor, bromo o grupos de alquilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, aralcoxilo, arilamino, arilmercapto, arilmercapto, ciano, tiociano, acilo o acilamino.

15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque de un modo particular se hace reaccionar 1-cloro-4-benzoil-aminoantraquinona con 2,4-diaminotriacina o respectivamente 1-amino-4-benzoilamino-antraquinona con 2,4-diclorotriacina.

20. 5.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes de tina con radicales tinables policíclicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25. Madrid, a 29 de Enero de 1974

p.a.

Firmado: JOSÉ L. MENA

ME