

PATENTE
DE
INVENCION

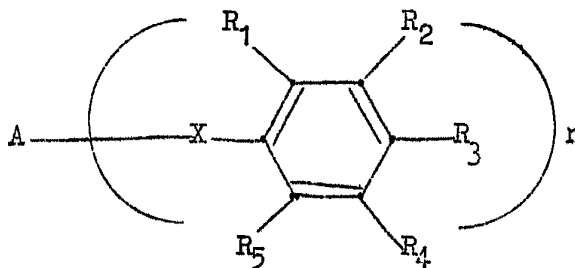
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ANTRAQUINOIDES HALOGENADOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe por numerosas patentes que los cuerpos colorantes de la serie anilino- o arilmercapto-antraquinónica de la fórmula general

5.



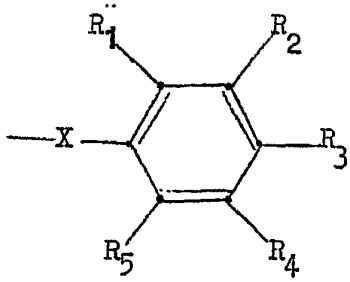
en la que

10.

A significa un radical antraquinóide simple



- o eventualmente ulteriormente substituído
o respectivamente de condensación superior;
- X significa un grupo -NH o -S-;
- n significa un número entero por valor de 1 a 4;
5. y
- R₁ a R₅ significan hidrógeno y/o substituyentes de los tipos más diversos, como grupos de alquilo, aralquilo, arilo, alcoxilo, ariloxilo, arilamino, hidroxialcoxilo, alquilcarboxilato, arilceto, arilsulfonilo o nitro o átomos de halógeno,
10. además de que los grupos

15. 

se hallan preferentemente en las posiciones alfa del radical antraquinónico,

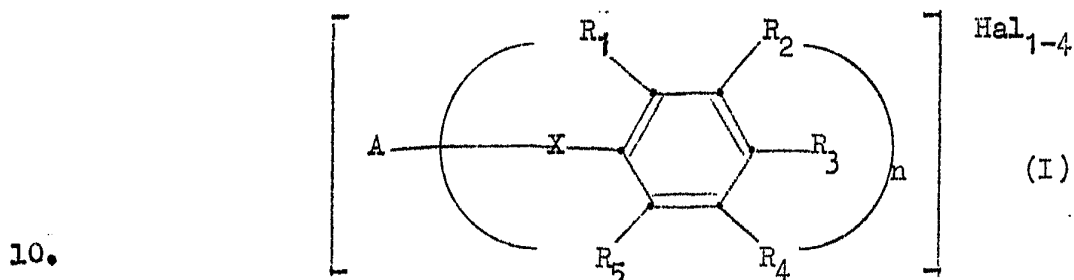
20. son aptos para teñir en la masa materias poliméricas como el poliestireno, el polimetacrilato, la poliamida y en particular los poliésteres.

25. Dichos cuerpos colorantes suelen presentar respecto a sus propiedades aplicatorias y de solidez, especialmente en la tinción en la masa de poliésteres, diversos defectos todavía, tales como solidez insuficiente a la luz, al clorito, a la limpieza en seco o a la sublimación, pero en particular y con frecuencia solidez insuficiente.



ciente al frote después de la termofijación del material tejido. También suelen teñir solamente en tonos desvaídos y apagados.

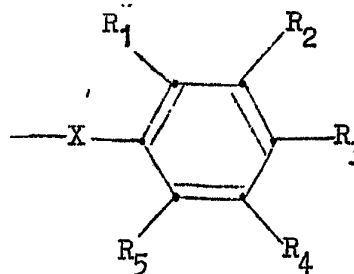
Ahora se ha descubierto que se llega a nuevos colorantes antraquinoides halogenados de la fórmula I



en la que

- A significa un radical antraquinoides sin grupos nitro;
- X significa un puente -NH- o -S-;
- 15. n significa un número por valor de 1 a 4;
- R₁ a R₅ significan sustituyentes del grupo de hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo, ariloxilo, azoílo o arilsulfonilo;
- y
- 20. Hal significa halógeno (en particular, bromo), además de que en el caso de ser n = 1 el grupo

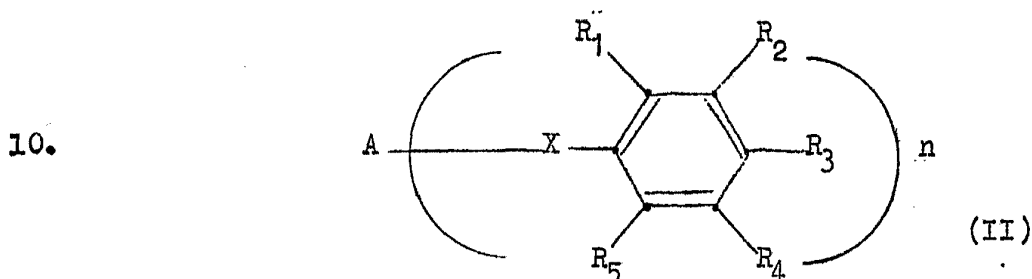
25.





5. representa un radical que contiene a lo menos dos núcleos fenílicos o bien A significa un radical antraquinocido de condensación superior, como por ejemplo un radical de isotiazolantrona, de pirazolantrona, de antrapirimidina o de antrapiridona,

si se tratan compuestos de la fórmula II



en la que

15. A, X, n y R₁ a R₅ tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, con agentes halogenantes.

20. R₁ a R₅ se componen preferentemente de substituyentes de los grupos siguientes: hidrógeno, cloro, bromo, alquilo de 1 a 4 átomos de C, alcoxilo de 1 a 4 átomos de C, fenoxilo, difenililoxilo, naftiloxilo, benzoílo, p-fenilbenzoílo, fenilsulfonilo o difenililsulfonilo.

25. La halogenación se efectúa por métodos de conocimiento general. A título de agentes halogenantes entran en cuenta halógenos elementales, como el cloro y en particular el bromo, o compuestos capaces de transferir halógeno activo, como el cloruro de sulfurilo o el cloruro de tionilo.

Para ello, el cuerpo colorante que se ha de halogenar se suspende o disuelve preferentemente en un



diluyente, como agua o ácido sulfúrico, o especialmente en un disolvente orgánico, como clorobenceno, o-diclorobenceno, triclorobenceno y en particular nitrobenceno, y se trata con el agente halogenante en un intervalo de temperatura de -10 a 150° C, y preferentemente de 20 a 60° C, eventualmente en presencia de un catalizador de la halogenación, como el yodo o una sal de hierro.

5.

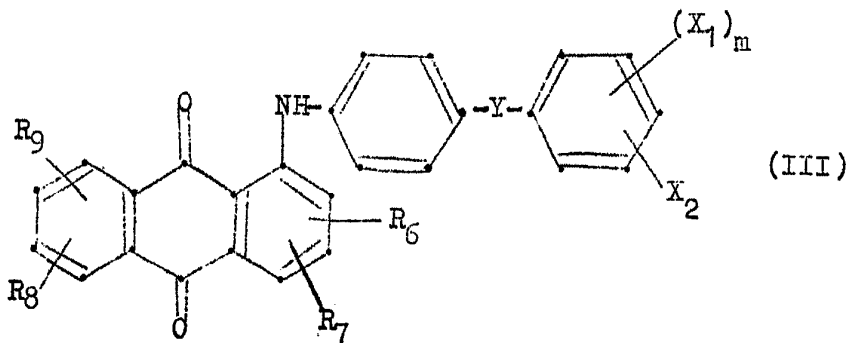
En concepto de derivados de anilino- o fenilmercapto-antraquinona halogenantes cabe citar en especial.

10.

los siguientes :

- las alfa-fenilaminoantraquinonas de la fórmula III

15.



en la que

20.

Y significa un átomo de -O- o de -S- o un grupo de -CO- o -SO₂-;

X₁ y X₂ significan hidrógeno, alquilo, arilo, alquilo-xilo o ariloxilo;

25.

R₆ a R₉ significan hidrógeno, halógeno, hidroxilo, amino, alcoxilo, fenoxilo, arilamino, arilmercapto o benzoilamino en posición alfa o beta del radical antraquinónico;

y

m significa el número 1 a 3.

De preferencia Y significa un grupo -CO-, X₁



significa hidrógeno o un grupo de metilo o etilo, X_2 significa hidrógeno o un grupo de propilo, butilo, metoxilo, etoxilo, fenilo, naftilo o fenoxilo, R_6 y R_7 significan hidrógeno, R_8 y R_9 significan substituyentes en posición 5 y 8 y más precisamente hidrógeno o grupos de metoxilo, fenoxilo, fenilmercapto o benzoilamino y m significa los números 1 a 3.

A título de ejemplos cabe señalar :

- la 1-(4'-difenililamino)-antraquinona
- 10. la 1-(4'-fenoxianilino)-antraquinona
- la 1-(4'-fenilaminoanilino)-antraquinona
- la 1-(4'-benzoilanilino)-antraquinona
- la 1-(4'-bencilanilino)-antraquinona
- la 1-(4',4''-fenilbenzoilanilino)-antraquinona
- 15. la 1-(4',4''-metilbenzoilanilino)-antraquinona
- la 1-(4',4''-fenoxibenzoilanilino)-antraquinona
- la 1-(4'-fenilsulfonilanilino)-antraquinona
- la 1-(4',4''-difenilsulfonilanilino)-antraquinona
- la 1-(4'-difenililamino)-5,8-dihidroxi antraquinona
- 20. la 1-(4'-fenoxianilino)-5,8-dihidroxi antraquinona
- la 1-(4'-fenilaminoanilino)-5,8-dihidroxi antraquinona
- la 1-(4'-benzoilanilino)-5,8-dihidroxi antraquinona
- la 1-(4'-bencilanilino)-5,8-dihidroxi antraquinona
- la 1-(4',4''-fenilbenzoilanilino)-5,8-dihidroxi antraquinona
- 25. la 1-(4',4''-metilbenzoilanilino)-5,8-dihidroxi antraquinona
- la 1-(4',4''-fenoxibenzoilanilino)-5,8-dihidroxi antraquinona
- la 1-(4'-fenilsulfonilanilino)-5,8-dihidroxi antraquinona
- la 1-(4',4''-difenilsulfonilanilino)-5,8-dihidroxi antraquinona



- la 1-(4'-difenililamino)-4-anilinoantraquinona
- la 1-(4'-fenoxianilino)-4-anilinoantraquinona
- la 1-(4'-fenilaminoanilino)-4-anilinoantraquinona
- la 1-(4'-benzoilanilino)-4-anilinoantraquinona
- 5. la 1-(4'-bencilanilino)-4-anilinoantraquinona
- la 1-(4',4''-fenilbenzoilanilino)-4-anilinoantraquinona
- la 1-(4',4''-metilbenzoilanilino)-4-anilinoantraquinona
- la 1-(4',4''-fenoxibenzoilanilino)-4-anilinoantraquinona
- la 1-(4'-fenilsulfonilanilino)-4-anilinoantraquinona
- 10. la 1-(4',4''-difenililsulfonilanilino)-4-anilinoantraquinona
- la 1-(4'-difenililamino)-4,5- o 8-fenilmercaptoantraquinona
- la 1-(4'-fenoxianilino)-4,5- o 8-fenilmercaptoantraquinona
- la 1-(4'-benzoilanilino)-4,5- o 8-fenilmercaptoantraquinona
- la 1-(4'-bencilanilino)-4,5- o 8-fenilmercaptoantraquinona
- 15. la 1-(4',4''-fenilbenzoilanilino)-4,5- o 8-fenilmercaptoantraquinona
- la 1-(4',4''-metilbenzoilanilino)-4,5- o 8-fenilmercaptoantraquinona
- la 1-(4',4''-fenoxibenzoilanilino)-4,5- o 8-fenilmercaptoantraquinona
- 20. la 1-(4'-fenilsulfonilanilino)-4,5- o 8-fenilmercaptoantraquinona
- la 1-(4',4''-difenililsulfonilanilino)-4,5- o 8-fenilmercaptoantraquinona
- 25. la 1-(4'-difenililamino)-4,5- o 8-benzoilaminoantraquinona
- la 1-(4'-fenoxianilino)-4,5- o 8-benzoilaminoantraquinona
- la 1-(4'-fenilaminoanilino)-4,5- o 8-benzoilaminoantraquinona
- la 1-(4'-benzoilanilino)-4,5- o 8-benzoilaminoantraquinona



- la 1-(4'-bencilanilino)-4,5- o 8-benzoilaminoantraquinona
la 1-(4',4''-fenilbenzoilamolino)-4,5- o 8-benzoilamino-
antraquinona
la 1-(4',4''-metilbenzoilamolino)-4,5- o 8-benzoilamino-
5. antraquinona
la 1-(4',4''-fenoxibenzoilamolino)-4,5- o 8-benzoilamino-
antraquinona
la 1-(4'-fenilsulfonilamolino)-4,5- o 8-benzoilaminoantra-
quinona
10. la 1-(4',4''-difenililsulfonilamolino)-4,5- o 8-benzoil-
aminoantraquinona
la 1-(4'-difenililamino)-2-fenoxi-4-hidroxi antraquinona
la 1-(4'-fenoxianilino)-2-fenoxi-4-hidroxi antraquinona
la 1-(4'-fenilaminoanilino)-2-fenoxi-4-hidroxi antraquinona
15. la 1-(4'-benzoilamolino)-2-fenoxi-4-hidroxi antraquinona
la 1-(4'-bencilamolino)-2-fenoxi-4-hidroxi antraquinona
la 1-(4'-fenoxianilino)-4,5,8-trihidroxi antraquinona
la 1-(4'-fenilaminoanilino)-4,5,8-trihidroxi antraquinona
la 1-(4'-benzoilamolino)-4,5,8-trihidroxi antraquinona y
20. la 1-(4'-bencilamolino)-4,5,8-trihidroxi antraquinona.

Se prefieren además los derivados de anilino-
o fenilmercapto-antraquinona de la fórmula I en que $n = 1$
y A significa el radical de un derivado antraquinónico de
condensación superior, como

25. 1,9-isotiazolantrona
1,9-pirazolantrona
1,9-antrapirimidina
1,9-antrapiridona

un radical benzantrónico, como ejemplo de los cuales pueden



citarse :

- la 5 ó 7-anilino-isotiazolantrona
- la 5 ó 7-(4'-metilaniilino)-isotiazolantrona
- la 5 ó 7-(4'-fenoxi aniilino)-isotiazolantrona
- 5. la 5 ó 7-anilino-pirazolantrona
- la 6,8 u 11-anilino-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-(4'-metilaniilino)-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-(4'-cloroaniilino)-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-(4'-fenoxi aniilino)-antrapirimidina
- 10. la 6,8 u 11-anilino-2-fenil-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-(4'-metilaniilino)-2-fenil-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-(4'-cloroaniilino)-2-fenil-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-(4'-difenililamino)-2-fenil-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-(4'-fenoxi aniilino)-2-fenil-antrapirimidina
- 15. la 6,8 u 11-(4'-fenilaminoeniilino)-2-fenil-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-(4'-bencilaniilino)-2-fenil-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-(4',4''-fenoxibencilaniilino)-2-fenil-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-anilino-2-(4'-toluil)-antrapirimidina
- 20. la 6,8 u 11-(4'-metilaniilino)-2-(4'-clorofenil)-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-(4'-bencilaniilino)-2-(4'-clorofenil)-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-anilino-2-(4'-difenilil)-antrapirimidina
- 25. la 6,8 u 11-(4'-metilaniilino)-2-(4'-difenilil)-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-(4'-fenoxi aniilino)-2-(4'-difenilil)-antrapirimidina
- la 6,8 u 11-fenilmercapto-(4'-difenilil)-antrapirimidina



la 6,8 u 11-(4'-fenilaminoanilino)-2-(4'-difenilil)-antra-
pirimidina

la 6,8 u 11-(4'-bencilanilino)-2-(4'-difenilil)-antrapiri-
midina

5. la 3-metil-6-anilino-antrapiridin-2,7-diona

la 3-metil-6-(4'-fenoxianilino)-antrapiridin-2,7-diona

la 3-metil-6-(4'-metilanilino)-antrapiridin-2,7-diona y

la 3-metil-6-(4'-fenilaminoanilino)-antrapiridin-2,7-diona;

y en particular los derivados antraquinónicos de la fórmula

10. I en que $n = 2$, A significa un radical antraquinónico mono-
nuclear o de condensación superior y ambas X significan un
puente -NH- o -S- o bien una de las X significa un puente
-NH- y la otra significa un puente -S-, como, por ejemplo:

la 1,4-, 1,5- o 1,8-di-anilinoantraquinona

15. la 1,4-, 1,5- o 1,8-di-(4'-metilanilino)-antraquinona

la 1,4-, 1,5- o 1,8-di-(2',3'- 2',4'-, 2',5'-, 3',4'- o
3',5'-dimetanilino)-antraquinona

la 1,4- 1,5- o 1,8-di-(2',4',5'-trimetanilino)-antra-
quinona

20. la 1,4- 1,5- o 1,8-di-(2'-etilanilino)-antraquinona

la 1,4-, 1,5- o 1,8-di-(4'-tercibutilanilino)-antraquinona

la 1,4- 1,5- o 1,8-di-(2', 3'- o 4'-cloroanilino)-antra-
quinona y

1,4-, 1,5- o 1,8-di-(2',3'-, 2',4'-, 2',5'-, 3',4'- o

25. 3',5'-dicloroanilino)-antraquinona;

las mezclas isoméricas de bis-dicloroanilino-antraquininas
que se forman en la reacción de 1,4-, 1,5- o 1,8-diamino-
antraquinonas con 1,2,4-triclorobenceno;

la 1,4-, 1,5- o 1,8-di-(4'-metoxianilino)-antraquinona



- la 1,4-, 1,5- o 1,8-di-(4'-etoxianilino)-antraquinona
la 1,4-, 1,5- o 1,8-di-(4'-beta-hidroxi etilaniilino)-antraquinona
la 1,4-, 1,5- o 1,8-di-(2'-carboxianilino)-antraquinona
5. la 1,4-, 1,5- o 1,8-di-(2'-carboximetilaniilino)-antraquinona
la 1,4-, 1,5- o 1,8-di-(2'-carboxihidroxi etilaniilino)-antraquinona
10. la 1-(4'-metilaniilino)-4-, 5- ó 8-(2',3'-, 2',4'-, 2',5'-, 2',6'-, 3',4'- ó 3',5'-dimetilaniilino)-antraquinona
la 1-(4'-metilaniilino)-4-, 5- ó 8-(2',4',5'- ó 2',4',6'-trimetilaniilino)-antraquinona
la 1-anilino-4-, 5- ó 8-(4'-metilaniilino)-antraquinona
15. la 1-(4'-nitroaniilino)-4-(4'-metilaniilino)-antraquinona
la 1,4-dianiilino-5-hidroxi antraquinona
la 1,5-dianiilino-4-hidroxi antraquinona
la 1,5-di-(4'-metilaniilino)-4-hidroxi antraquinona
la 1,4-dianiilino-5,8-dihidroxi antraquinona
la 1,5-dianiilino-4,8-dihidroxi antraquinona
20. la 1,8-dianiilino-4,5-dihidroxi antraquinona
la 1,4-di-(4'-metilaniilino)-5,8-dihidroxi antraquinona
la 1,5-di-(4'-metilaniilino)-4,8-dihidroxi antraquinona
la 1,8-di-(4'-metilaniilino)-4,5-dihidroxi antraquinona
la 1,5-dianiilino-4,8-diaminoantraquinona
25. la 1,5-di-(4'-metilaniilino)-4,8-diaminoantraquinona
la 1,5-dianiilino-4,8-dibenzoilaminoantraquinona
la 1,5-di-(4'-metilaniilino)-4,8-dibenzoilaminoantraquinona
la 1,4-, 1,5- ó 1,8-di-(4'-difenililamino)-antraquinona

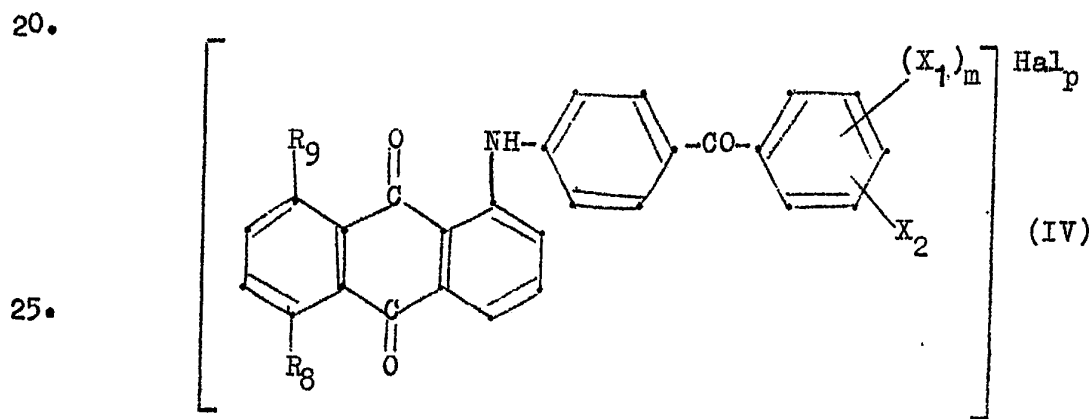


- la 1,4-, 1,5- ó 1,8-di-(4'-fenoxianilino)-antraquinona
la 1,4-, 1,5- ó 1,8-di-(4'-fenilaminoanilino)-antraquinona
la 1,4-, 1,5- ó 1,8-di-(4'-benzolanilino)-antraquinona
la 1,4-, 1,5- ó 1,8-di-(4'-bencilanilino)-antraquinona
5. la 1,4-, 1,5- ó 1,8-di-(4'-fenilsulfonilanilino)-antraqui-
nona
la 1,4-di-(4'-bencilanilino)-5-hidroxi antraquinona
la 1,5-di-(4'-fenoxianilino)-4-hidroxi antraquinona
la 1,5-di-(4'-bencilanilino)-4,8-dihidroxi antraquinona
10. la 1,4-di-(4'-fenilaminoanilino)-5,8-dihidroxi antraquinona
la 1,5-di-(4'-fenoxianilino)-4,8-dihidroxi antraquinona
la 1,4-di-(4'-fenoxianilino)-5,8-dihidroxi antraquinona
la 1,8-di-(4'-fenoxianilino)-4,5-dihidroxi antraquinona
la 3,9-dianilinobenzoantrona
15. la 3,9-di-(4'-metilanilino)-benzoantrona
la 3,9-di-(4'-fenoxianilino)-benzoantrona
la 3,9-di-(4'-fenilaminoanilino)-benzoantrona
la 3,9-di-(4'-bencilamino)-benzoantrona
la 1,5-dianilino-4,8-difenilmercaptoantraquinona
20. la 1,4-, 1,5- ó 1,8-difenilmercaptoantraquinona
la 3,9-difenilmercaptobenzoantrona
la 1,4-di-(2'-carboxifenilmercapto)-antraquinona y
la 1,5- ó 1,8-di-(2'-carboxifenilmercapto)-antraquinona.
Cabe señalar asimismo los derivados de tri- y
25. tetra-anilinoantraquinona, como, por ejemplo:
la 1,4,5,8-tetraanilinoantraquinona
la 1,4,5,8-tetra-(4'-metilanilino)-antraquinona
la 1,4,5,8-tetra-(4'-fenoxianilino)-antraquinona y
la 1,4,5-trianilino-8-hidroxi antraquinona.



- Con la halogenación aparecen los átomos de halógeno tanto en el radical anilínico o fenilmercáptico como en la porción antraquinóidea de los compuestos que se halogenan y se originan nuevas materias o mezclas de materias que respecto a las sustancias de partida no halogenadas se distinguen por cualidades tintóreas mejoradas, sobre en la tinción de los poliésteres en la masa, tales como matiz más brillante y más puro, mayor intensidad de color, mejor solubilidad en el polímero, mejor solidez a la luz, al clorito, a la limpieza en seco o a la sublimación, pero en particular mejor solidez al frote después de la termofijación. Según el grado de la halogenación pueden prepararse partiendo del mismo material inicial diversos nuevos cuerpos colorantes; es decir, es posible guiar la halogenación de manera que se consiga la mejora de las propiedades tintóreas deseada en cada caso.

Para la tinción de compuestos de peso molecular alto tienen especial interés los compuestos de haloantraquinona de la fórmula IV



en la que

X_1 significa hidrógeno o un grupo metílico o



- etílico;
- X_2 significa hidrógeno o un grupo propílico, butílico, metoxílico, etoxílico, fenílico, naftílico, bencílico o fenoxílico;
5. R_8 y R_9 significan hidrógeno o grupos metoxílicos, fenoxílicos o benzoilamínicos;
- Hal significa cloro o bromo;
- m significa los números 1 a 3;
- y
10. p significa los números 1 ó 2.

En concepto de compuestos orgánicos de peso molecular alto tingibles con los colorantes halogenados de este invento cabe citar:

- Los éteres y ésteres de celulosa, como la etilcelulosa, la nitrocelulosa, el acetato de celulosa, el butirato de celulosa; las poliamidas y los poliuretanos; las resinas naturales o sintéticas, como las resinas de polimerización o las de condensación (por ejemplo, aminoplastos), en particular resinas de urea-formaldehído y de melamina-formaldehído; las resinas alquídicas, los fenoplastos, los policarbonatos, las poliolefinas, como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno, el poliacrilonitrilo y los ésteres de ácidos poliacrílico; goma, caseína, silicona y resinas de silicona, por separado o en mezclas; pero en especial los poliésteres lineales.
- 15.
- 20.
- 25.

En concepto de poliésteres lineales cabe citar especialmente los que se obtienen por policondensación de ácido tereftálico o de sus ésteres con glicoles de la



- fórmula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (donde n significa un número por valor de 2 a 10) o con 1,4-di-(hidroximetil)-ciclohexano o los que se obtienen por policondensación de éteres glicólicos de ácidos hidroxibenzoicos (por ejemplo, del ácido p-(beta-hidroxietoxi)-benzoico). El concepto de los poliésteres lineales comprende también los copoliésteres que se obtienen reemplazando parcialmente el ácido tereftálico por otro ácido dicarboxílico y/o reemplazando parcialmente el glicol por otro diol.
- 5.
10. Tienen sin embargo interés particular los tereftalatos de polietileno.
- Los poliésteres lineales que se han de teñir se mezclan íntimamente con el colorante puestos, de conveniencia, en forma de polvos, recortes o granulados. La mezcla íntima puede efectuarse, por ejemplo, rebozando las partículas de poliéster con el polvo de colorante, seco y finamente dividido, o tratando las partículas de poliéster con una solución o dispersión del colorante en un disolvente orgánico y eliminando después el disolvente.
- 15.
20. Por último, también se puede añadir directamente la substancia colorante al poliéster fundido, o asimismo antes de la policondensación del tereftalato de polietileno o durante ella.
- La relación de colorante a poliéster puede oscilar dentro de amplios límites según la intensidad de color que se desee. Por lo general se recomienda emplear de 0,01 a 3 partes de colorante por 100 partes de poliéster.
- 25.
- Las partículas de poliéster así tratadas se funden en la extrusora, por procedimientos conocidos, y se



exprimen formando objetos, en particular hojas o fibras, o se cuelan en placas.

5. Se obtienen artículos tejidos uniforme e intensamente y de gran solidez a la luz. Las fibras tejidas obtenibles por el procedimiento de este invento se distinguen además por excelentes propiedades de solidez a la limpieza en húmedo y en seco.

10. Una ventaja especial de los colorantes utilizables según este invento consiste en que se disuelven en la fusión de poliéster y resisten sorprendentemente temperaturas altas, hasta 300° C, sin descomponerse, por lo que se obtienen tinturas notablemente más nítidas que con el empleo de pigmentos insolubles.

15. En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

20. Se agitan en 300 partes de nitrobenzeno 25,2 partes de 1,5-di-(4'-metilanilino)-antraquinona y en el curso de 10 a 15 minutos se trata la mezcla a gotas con una solución de 21,2 partes de bromo en 100 partes de nitrobenzeno. La mezcla resultante se mantiene luego en agitación durante 18 a 20 horas a la temperatura del ambiente y a continuación por 3 horas todavía a 60°. Después del enfriamiento se filtra, se lava con un poco de nitrobenzeno y a continuación a fondo con alcohol y se seca a 80° en vacío. Se obtiene con buen rendimiento un producto cristalino rojo, que presenta un contenido de bromo de

25.



27,5 a 28,5 % y que tinte el poliéster con tonos rojoazulados brillantes, de colorido intenso. Las tinturas se distinguen por muy buena solidez a la luz, al lavado, a la limpieza en seco, a la sobretinción y a la sublimación, pero especialmente por excelente solidez al frote después de la termofijación a 210° del material teñido.

En cambio, la 1,5-di-(4-metilanilino)-antraquinona no bromada tinte con tonos violados de malas propiedades de resistencia al frote después de la termofijación.

10.

EJEMPLO 2

Se tratan con 14,8 partes de bromo 9,2 partes de 1,5-di-(4'-cloroanilino)-antraquinona en 150 partes de nitrobenzeno y se procede al ulterior tratamiento como en el Ejemplo 1. Se obtiene con buen rendimiento un producto cristalino de color púrpura, que presenta un contenido de bromo de 38 a 41 % y que tinte el poliéster con tonos rojoazulados brillantes o intensos, de extraordinaria solidez a la luz y muy buena solidez en los demás aspectos, pero especialmente de excelente solidez al frote después de la termofijación del material teñido.

15.

En cambio, la 1,5-di-(4-cloroanilino)-antraquinona no bromada tinte con tonos Burdeos de mala solidez al frote después de la termofijación.

EJEMPLO 3

20.

Se trata gradualmente con 94 partes de bromo, agitando y a 20-25°, la suspensión de 100 partes de 1,4-di-(4'-metilanilino)-antraquinona en 1400 partes de nitrobenzeno y luego se agita por 16 horas a 20-25° y por una hora a 60°. Después del enfriamiento de la mezcla reaccio-

25.



5. nal se separa por filtración el producto de la reacción y se le lava con un poco de nitrobenceno y a continuación con metanol. Se obtienen 131 partes de un polvo obscuro que presenta un contenido de 30,2 % de bromo. Este producto tinte en la masa el tereftalato de polietileno con un matiz verde azulado. La tintura, a diferencia de la que da la materia de partida, presenta muy buena resistencia a la sublimación a 210°.

EJEMPLO 4

10. En el curso de una hora se trata con la solución de 7,2 partes de bromo en 60 partes de nitrobenceno, a 20-25° y agitando, la suspensión de 9,6 partes de 1-(4"-fenil-4'-benzoil)-anilinoantraquinona en 240 partes de nitrobenceno. Se remueve durante 16 horas a 20-25° la mezcla reaccional, que gradualmente se va volviendo más espesa, y luego se la trata con 80 partes de etanol. Se separa por filtración el producto reaccional precipitado y se le lava con etanol. Se obtienen 10,1 partes de un producto que contiene 15,9 % de bromo. Este producto tinte el tereftalato de polietileno en la masa con un tono anaranjado puro de excelentes propiedades de solidez. La estabilidad del matiz en el tratamiento de calor seco (210° durante 30 segundos) está claramente mejorada en comparación con la de la materia de partida, que tinte de rojo.
- 15.
- 20.

25.

EJEMPLO 5

(Ejemplo de tinción)

En un recipiente cerrable colocado en una máquina sacudidora se sacude durante 15 minutos un granulado de tereftalato de polietileno no mateado, apto para la fa-



- bricación de fibras, junto con 1 % de uno de los cuerpos colorantes descritos en los ejemplos anteriores. Los granos de granulado, teñidos uniformemente, se hilan en una instalación de hilatura de fusión (285⁺ 3²; tiempo de permanencia en la máquina hiladora, alrededor de 5 minutos),
5. formando hilos que se estiran en una instalación para estirar torcidos y se devanan. En virtud de la solubilidad de los colorantes en el tereftalato de polietileno se obtienen tinturas vivas.
10. El material teñido puede tratarse y ensayarse de la manera siguiente :
- a) Termofijación
- En una prensa de precisión para planchar se trata durante 30 segundos a 210² una muestra del material teñido y suplementariamente se fija durante 30 minutos a 135².
15. b) Ensayo de la resistencia al frote después de la termofijación
- En un frictómetro se mueve en vaivén diez veces tejido seco y sin teñir de algodón o respectivamente de tereftalato de polietileno sobre una muestra de 10 cm de longitud del material teñido y termofijado, en el curso de 10 segundos y con presión de 900 g. Se juzga el teñimiento del material no teñido.
20. c) Ensayo del teñimiento durante la termofijación.
25. Se trata durante 30 segundos a 210², en una prensa de precisión para planchado, una muestra del material teñido junto con un tejido de comparación no teñido (poliamida o poliéster).

EJEMPLO 6



- Agitando y a 20^o, se trata con 3,2 partes de bromo la suspensión de 8,06 partes de 1-(4'-benzocilanilino)-
-antraquinona. La suspensión resultante se agita a 25^o du-
rante 17 horas y a 65-70^o durante 5 horas. El cuerpo colo-
rante separado por filtración después del enfriamiento de
5. la mezcla reaccional, lavado con alcohol y secado contiene
16,4 % de bromo. Tíñe el tereftalato de polietileno en la
masa con tono anaranjado de muy buenas propiedades de so-
lidez, en particular excelente comportamiento respecto a
10. la maculación durante la termofijación a 210^o del tejido
no teñido. La materia de partida, que tíñe de rojo, macula
intensamente el tejido de comparación.

EJEMPLO 7

- Agitando y a 20^o se suspenden 11 partes de 1,5-
15. -di-(4"-fenil4'-fenilsulfonilanilino)-antraquinona en 180
partes de nitrobenzono. Se agita la mezcla durante 18 ho-
ras a 25^o y durante 5 horas a 65^o, y el cuerpo colorante
originado se precipita por vertimiento de la mezcla reac-
cional en 800 partes de etanol. El producto contiene 9,2%
20. de bromo y tíñe el tereftalato de polietileno en la masa
con un matiz burdeos de excelentes propiedades de solidez.
Comparando con la materia de partida, la solidez al frote
después de la termofijación está claramente mejorada.

EJEMPLO 8

25. A la suspensión de 9,2 partes de 1,5-di-(2'-clo-
roanilino)-antraquinona en 75 partes de nitrobenzono se
añaden a 20^o y agitando a 3,3 partes de bromo. Se agita
la mezcla por 15 minutos a 20-25^o y por 5 horas a 65^o y
después del enfriamiento de la mezcla reaccional se sepa-



- ra por filtración el cuerpo colorante originado, se le lava con un poco de nitrobenzeno y luego con etanol y se le seca. Contiene 15,3 % de bromo y 13 % de cloro y tinte el tereftalato de polietileno en la masa con tono rojo azulado, de muy buenas propiedades de solidez. Comparando con la materia de partida, la solidez a la luz está claramente mejorada.
- 5.

EJEMPLO 9

- A la suspensión de 9,2 partes de 1,5-di-(3'-
10. -cloroanilino)-antraquinona se añaden a 20^g y agitando 6,6 partes de bromo. Se agita la mezcla a 25^g por 22 horas y a 70^g por 6 horas y después de añadirle 5 partes de carbonato sódico se la mantiene durante 1/4 de hora a 70^g. Después del enfriamiento de la suspensión hasta 20^g, se separa por filtración el cuerpo colorante originado, se le lava con un poco de nitrobenzeno, luego con etanol y luego con agua caliente y se le seca. El cuerpo colorante contiene 25,3 % de bromo y 11,3 % de cloro; tinte en la masa el tereftalato de polietileno con matiz rojo azulado de muy buenas propiedades de solidez. Comparado con la materia de partida, que tinte de color burdeos, este cuerpo colorante muestra un comportamiento mucho mejor respecto a la maculación del tejido de comparación durante la termofijación a 210^g.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 10

25. Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 1 se tratan con 70,5 partes de bromo 84,5 partes de 1,8-difenilmercaptoantraquinona. Se obtiene un producto amarillo cristalino, que se revela como derivado dibromo en virtud



por 3 horas todavía a 60°. Mediante destilación con vapor de agua se quita el nitrobenzono de la mezcla reaccional, se filtra por succión, después del enfriamiento, la masa de colorante segregada, se la lava con agua y luego tres veces con un poco de alcohol y se seca en vacío a 60°. Se obtiene una mezcla violada, que presenta un contenido de cloro de 14,5 a 15,5 % y que tiñe el poliéster en la masa con tonos rojoviolados de colorido intenso.

10. Comparadas con las tinturas violadas del material de partida, las del colorante clorado presentan la ventaja de mejor solidez a la luz y excelente solidez al frote después de la termofijación del material teñido.

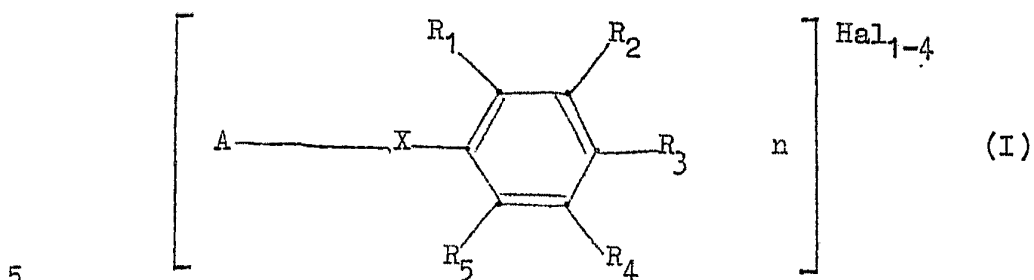
15. Si la cloración según este ejemplo se realiza con empleo del doble de la cantidad de cloruro de sulfurilo, se obtiene un colorante de color burdeos con un contenido de cloro de 26 a 28 % y que en el aspecto tintóreo se distingue por ventajas semejantes respecto al material de partida.

20. Se obtienen también colorantes violados correspondientes si en lugar de 1,5-di-(4'-metilnilino)-antraquinona se clora según las indicaciones anteriores 1,5-di-(3'-metilnilino)-antraquinona.

REIVINDICACIONES

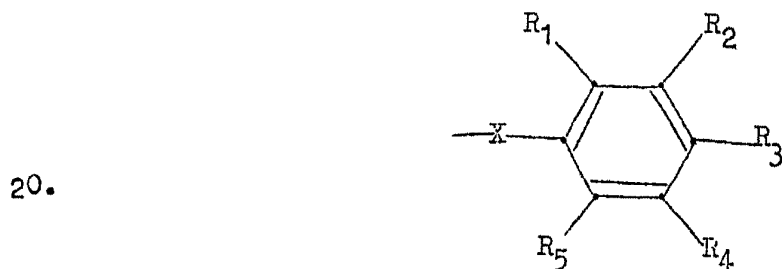
25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 14393/73 del 10 de octubre de 1973.

1.- Procedimiento para la preparación de compuestos antraquinoides halogenados de la fórmula I



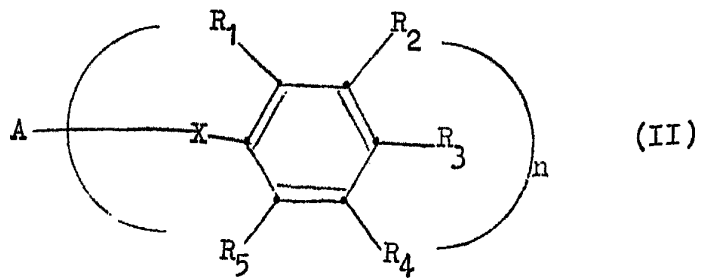
en la que

- A significa un radical antraquinoides sin grupos nitro;
- X significa un puente -NH- o -S-;
- 10. n significa un número por valor de 1 a 4;
- R₁ a R₅ significa sustituyentes del grupo de hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxilo, ari-
loxilo, aróilo o arilsulfonilo;
- y
- 15. Hal significa halógeno,
además de que en el caso de ser n=1, el grupo



- representa un radical que contiene a lo menos dos núcleos fenílicos o bien A significa un radical antraquinoides de condensación superior,
- 25. caracterizado por tratarse compuestos de la fórmula II

- 90 -
1974



5.

en la que

A, X, n y R₁ a R₅ tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

con agentes halogenantes.

10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado especialmente por bromarse compuestos de la fórmula II.

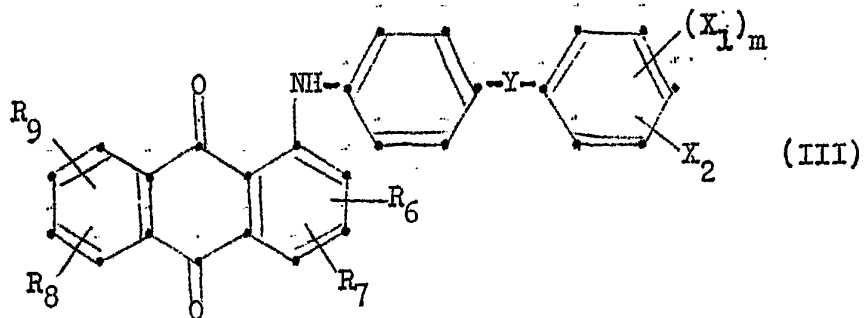
15.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado selectivamente por tratarse con agentes halogenantes compuestos de la fórmula II en los que A, X y n tienen el mismo significado que se les ha asignado antes y R₁ a R₅ significan sustituyentes del grupo de hidrógeno, cloro, bromo, alquilo de 1 a 4 átomos de C, fenoxilo, difenililoxilo, naftiloxilo, benzóilo, p-fenilbenzóilo, fenilsulfonilo o difenililsulfonilo.

20.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado especialmente por tratarse con halogenantes compuestos de la fórmula III

25.



Handwritten signature or mark



en la que

Y significa un átomo de -O- o -S- o un grupo de -CO- o -SO₂-;

5. X₁ y X₂ representan hidrógeno, alquilo, arilo, alquiloxilo o ariloxilo;

y

10. R₆ a R₉ representan hidrógeno, halógeno, hidroxilo, amino, alcoxilo, fenoxilo, arilamino, arilmercapto o benzoilamino en posición alfa o beta del radical antraquinónico.

15. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado selectivamente por halogenarse compuesto la fórmula III en que Y significa un grupo -CO-, X significa hidrógeno o un grupo de metilo o etilo, X₂ significa hidrógeno o un grupo de propilo, butilo, metoxilo, etoxilo, fenilo, naftilo o fenoxilo, R₆ y R₇ significan hidrógeno, R₈ y R₉, en posición 5, 8, hidrógeno o grupos de metoxilo, fenoxilo, fenilmercapto o benzoilamino y m = 1 a 3.

20. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, también selectivamente, se tratan con agentes halogenantes compuestos de la fórmula II en que A tiene el mismo significado que se le ha asignado antes, X significa el puente -NH-, n significa el número 2, uno de los radicales R₁ a R₅ significa halógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de C y los demás significan hidrógeno.

25. 7. Procedimiento según la reivindicación 1,

7. Procedimiento según la reivindicación 1,

A handwritten signature or mark located at the bottom left of the page. It consists of a stylized, cursive script that is difficult to decipher.



5. caracterizado porque, del mismo modo selectivo, se trata con agentes halogenantes compuestos compuestos de la fórmula II en que A tiene el mismo significado que se le ha asignado antes, X significa un grupo -NH-, n significa el número 2, una R significa un radical aroílico o arilsulfonílico y las demás R significan hidrógeno.

10. 8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque selectivamente, se halogenan compuestos de la fórmula III en que Y significa un grupo -CO- o -SO₂-, X₁ significa hidrógeno, X₂ significa hidrógeno o un grupo fenílico y R₆ a R₉ significan hidrógeno.

15. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, también de forma selectiva, se halogenan derivados antraquinónicos de la fórmula I en que n = 2, A tiene el mismo significado que en la reivindicación 1 y ambas X significan un puente -NH- o -S- o bien una X significa un puente -NH- y la otra X significa un puente -S-.

20. 10. Procedimiento para la preparación de compuestos antraquinoides halogenados.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de Octubre de 1974
p.a.

JAIMÉ IZERRA

P. P.

Firmado: FELIPE PRIETO