

442640

3.^a COPIA

PATENTE DE INVENCION
Ref. Le A 16 119-Sp.

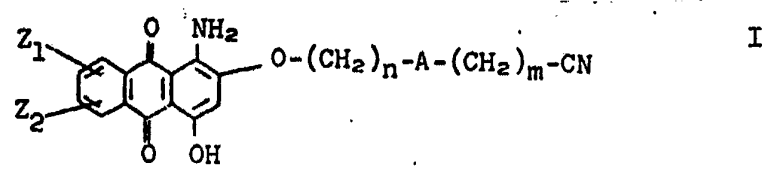
Int. Cl.: C09B

Memoria Descriptiva
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES
ANTRAQUINONICOS.
=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, Republica Federal
Alemana.
=====

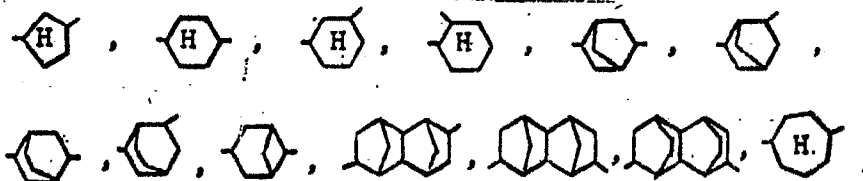
El objeto de la presente invención es un pro
cedimiento para preparar nuevos colorantes antraquinóni
cos, insolubles en agua, de fórmula:



donde A significa un grupo cicloalquileo, en caso dado sustituido, n y m representan números de 0 a 4 y Z₁ y Z₂ significan hidrógeno o halógeno, útiles para emplearse para teñir y estampar materiales de fibras sintéticas, así como para teñir masas de termoplastos.

Restos A adecuados son los grupos cicloalquileo mono- a tetracíclicos de 5 a 14 miembros.

Como ejemplos sean mencionados:



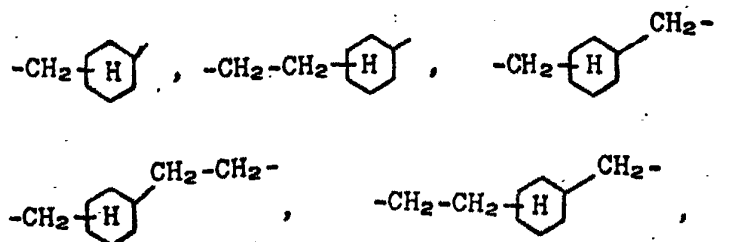
Los restos A pueden estar una a tres veces sustituidos, por ejemplo, por C₁ a C₃-alquilo, cloro ó ciano.

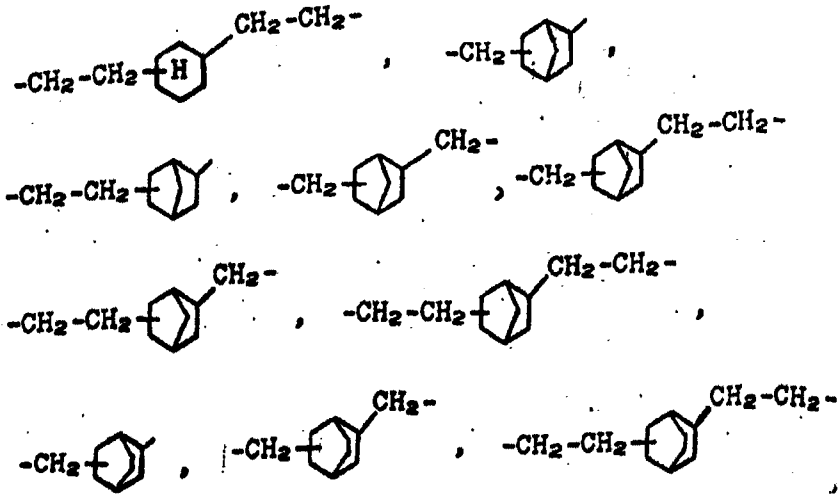
Restos A preferentes son los anillos de 5 y 6 miembros, así como los bicíclicos de 7 y 8 miembros.

Átomos de halógeno Z₁ y Z₂ adecuados son fluor y, ante todo, cloro. Preferentemente significan sin embargo Z₁ y Z₂ hidrógeno.

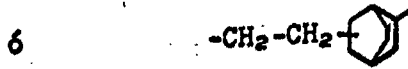
Los números n y m están independientes entre sí preferentemente por 1 ó 2.

Tienen especial preferencia los colorantes de fórmula I donde el grupo $-(CH_2)_n-A-(CH_2)_m$ significa un grupo de fórmula





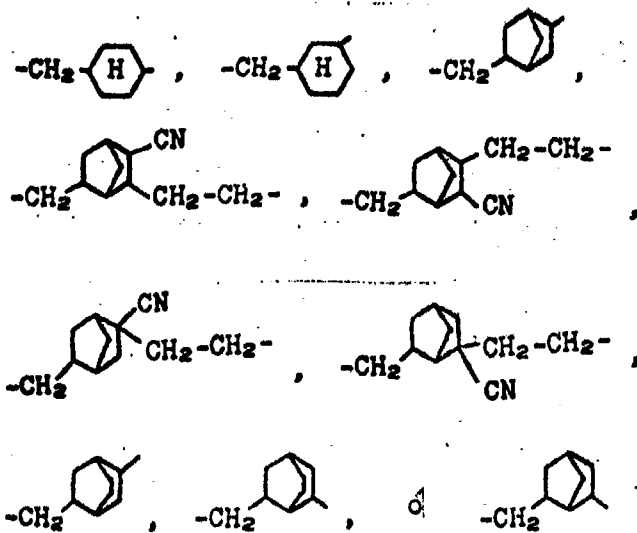
5



que en caso dado puede llevar aun otros restos no ionógenos, tales como, por ejemplo, grupos C_1 a C_3 -alquilo y/o grupos ciano.

10

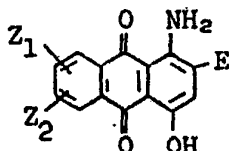
De entre estos tienen aquellos colorantes de fórmula I una preferencia muy especial donde el grupo $-(\text{CH}_2)_n-\text{A}-(\text{CH}_2)_m$ significa un grupo de fórmula



15

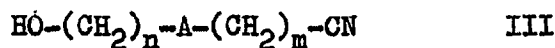
La obtención de los colorantes se efectúa en

form₈ en si conocida, haciendo reaccionar compuestos de fórmula



II

5 donde Z₁ y Z₂ tienen el significado de arriba y E representa un sustituyente intercambiable, con compuestos de fórmula



10 donde A, n y m tienen el significado arriba mencionado, en presencia de compuestos básicos y en caso dado en presencia de un disolvente orgánico, a temperaturas más elevadas.

15 La reacción de II con III se puede efectuar fundamentalmente sin la ayuda de disolventes. En caso dado se trabaja sin embargo en presencia de un disolvente orgánico indiferentesbajo las condiciones de reacción, empleándose el componente de reacción III como mínimo en la cantidad equivalente.

En algunos casos se recomienda efectuar la reacción en un exceso de III, que entonces sirve simultaneamente como disolvente.

20 Disolventes orgánicos adecuados son, por ejemplo: dimetilformamida, dimetilacetamida, sulfóxido dimetílico, pirrolidona-(2), N-metilpirrolidona-(2), ε-caprolactama, tetrametilúrea, triamida de ácido hexametilfosfórico, piridina y tetrametilensulfona, (sulfolano).

25 Las temperaturas de reacción se pueden variar entre un amplio margen. Por lo general se trabaja a 80 - 180° C, preferentemente entre 120 y 160° C.

5

Compuestos alcalinos adecuados son las bases orgánicas, tales como, por ejemplo, los óxidos o hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-terreos, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico ú óxido de calcio, las sales de metal alcalino de ácidos débiles, tales como carbonato sódico, carbonato potásico, acetato sódico o acetato potásico, o bases orgánicas, tales como, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina o hidróxido de benciltrimetilamonium.

10

Como sustituyentes E intercambiables entran especialmente en consideración: halógeno, tal como cloro y bromo, grupos alcoxi inferiores, especialmente el grupo metoxi, grupos ariloxi, en caso dado sustituidos, o preferentemente grupos fenoxi, ó grupos ácidos sulfónico.

15

20

Compuestos antraquinónicos II adecuados son, por ejemplo: 1-amino-4-hidroxi-2-fenoxi-antraquinona, 1-amino-4-hidroxi-2-(4-cloro-fenoxi)-antraquinona, 1-amino-4-hidroxi-2-metoxi-antraquinona, 1-amino-4-hidroxi-2-bromo-antraquinona, 1-amino-4-hidroxi-2-cloro-antraquinona, ácido 1-amino-4-hidroxi-antraquinon-2-sulfónico, 5-cloro-, 6-cloro-, 7-cloro-, 8-cloro-, 6,7-dicloro-, 6-fluor-, 7-fluor-, 6,7-difluor-1-amino-4-hidroxi-2-fenoxi-antraquinona.

25

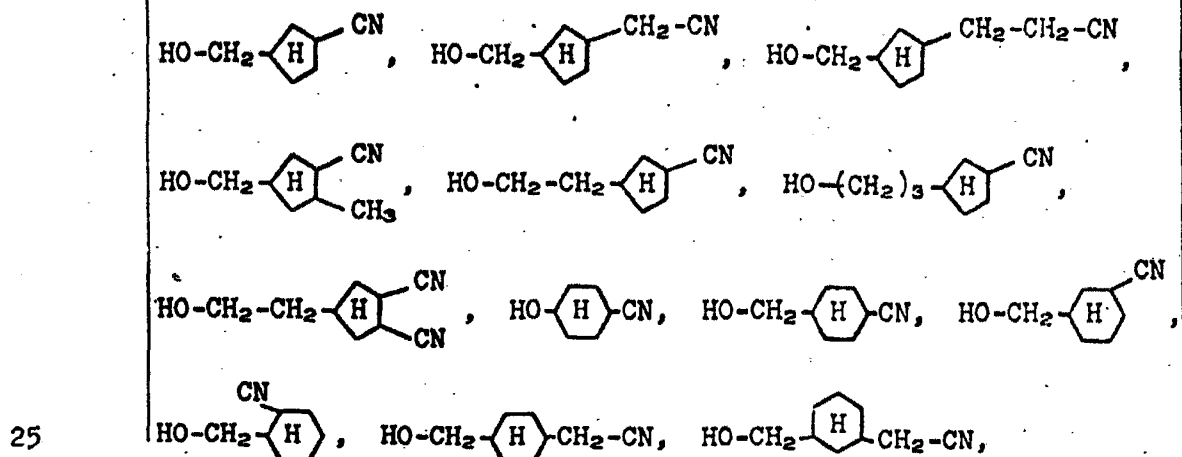
30

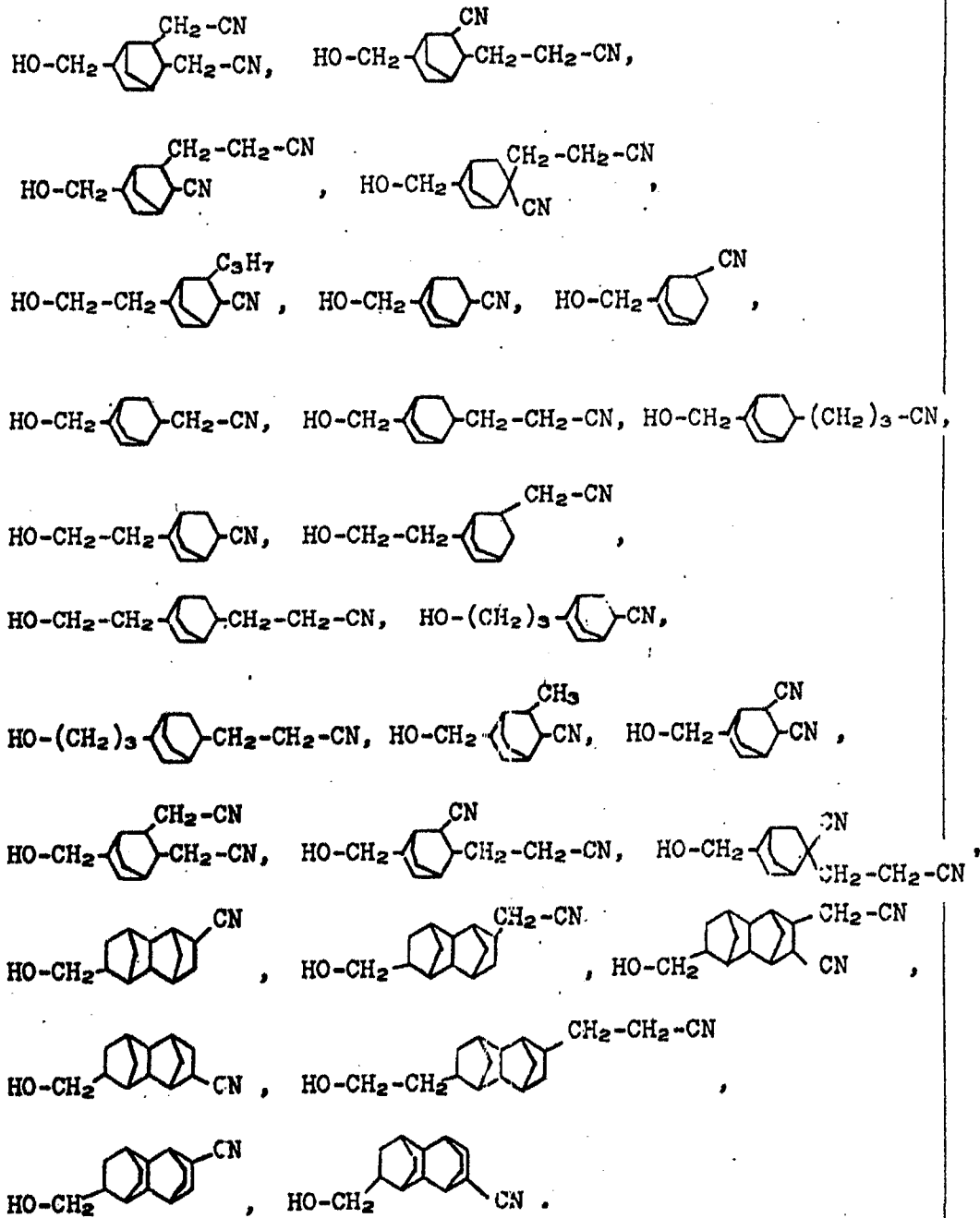
La obtención de los colorantes I se puede efectuar también, por ejemplo, produciendo la 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antraquinona descrita como compuesto antraquinónico II previamente de 1-amino-2-cloro- ó 1-amino-2-bromo-4-hidroxi-antraquinona y fenol, que para ello se emplea preferentemente en cantidad equivalente, en presencia de compuestos básicos y en caso dado en presencia de un disolvente orgánico a temperaturas más elevadas según forma conocida por la literatura, y haciendo reaccionar esta sin aislamiento in-

5 termedio con los alcoholes III en presencia de compuestos bá-
sicos y en caso dado en presencia de disolventes orgánicos
a temperaturas más elevadas, como anteriormente descrito, al
colorante deseado. Aquí se puede proceder también haciendo
10 reaccionar la 1-amino-2-cloro- ó 1-amino-2-bromo-4-hidroxi-
antraquinona con los alcoholes III en presencia de compues-
tos básicos y en caso dado en presencia de un disolvente or-
gánico bajo adición de fenol. Aquí se produce la 1-amino-2-
fenoxi-4-hidroxi-antraquinona directamente en la mezcla de
15 reacción y se sigue reaccionando inmediatamente bajo libera-
ción de fenol. A pesar de que el fenol es activo en cantida-
des catalíticas se observan mejores resultados si él fenol se
emplea en cantidad equivalente. De esta manera se logra en
la reacción de 1-amino-2-cloro- ó bien 1-amino-2-bromo-4-hi-
droxi-antraquinona con los alcoholes III una apreciable ace-
leración de la reacción, así como una más reducida formación
de productos secundarios.

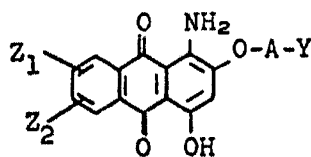
20 Los hidroxinitrilos de fórmula III son en par-
te conocidos o bien obtenibles según procedimientos conocidos
(véase por ejemplo, patente US 3 127 727 y US 3 492 330).

Compuestos de fórmula III adecuados son, por ejemplo:





Otro procedimiento para la obtención de los nuevos colorantes I consiste en hacer reaccionar, en forma en si conocida, compuestos de fórmula



IV

donde A, Z₁ y Z₂ tienen el significado arriba mencionado e Y significa un sustituyente intercambiable por el grupo CN, con un cianuro de metal en presencia de un disolvente orgánico a temperatura más elevada.

5 Disolventes orgánicos adecuados son, por ejemplo, las N,N-dialquilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores ó lactamas cíclicas, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-diethylformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dipropilacetamida, N,N-dimetilpropionamida, N,N-dipropilpropionamida, N-metil-pirrolidona, N-metil-ε-caprolactama, 10 tetraalquilúreas, tales como tetrametilúrea, hexaalquilfosforotriamidas, tales como triamida del ácido hexametilfosfórico, sulfonas o sulfóxidos dialquílicos, tales como sulfóxido dimetílico, dimetilsulfona, tetrametilensulfona (sulfolano), 15 alcoholes monivalentes inferiores, tales como etanol, propanol, butanol, pentanol, ciclohexanol, glicoles, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, propan-1,3-diol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, tales 20 como monoetil-, monometil-, monopropil. ó monobutil-ésteres del etilenglicol ó del dietilenglicol. dietilenglicol-dimetil éter y las cetonas, tales como acetona y metil-etil-cetona o sus mezclas.

De los disolventes mencionados se emplean con 25 preferencia N,N-dimetil-formamida, N,N-dimetil-acetamida, N-metil-pirrolidona, sulfóxido dimetílico, tetrametilensulfona, glicolmonometiléter, etilenglicol, di- y trietilenglicol, diglicoldimetiléter y sus mezclas.

Las temperaturas de reacción se pueden variar 30 entre un amplio margen según la capacidad de reacción. Por

lo general se efectua la reacción a 20° hasta 180°C, con preferencia entre 80 y 150°C.

1 Cianuros de metal adecuados son, por ejemplo, cianuro sódico, cianuro potásico, cianuro de cobre-(I) y cianuro de zinc. La cantidad de cianuro asciende convenientemente a 1 a 1,5 moles por mol del compuesto IV.

5 Con compuestos IV menos reactivos se puede acelerar la reacción mediante adición de ioduros alcalinos.

10 Como sustituyentes Y intercambiables entran especialmente en consideración: halógeno, tal como cloro o bromo, y el grupo bencenosulfonato, en caso dado sustituido, preferentemente en grupo tosilo.

15 Compuestos de antraquinona IV adecuados son, por ejemplo, los descritos en la patente US 2 992 240 y en las patentes británicas 870 948 y 1 195 151 o bien se obtienen en forma análoga.

20 Los nuevos colorantes de fórmula I, así como las mezclas de los mismos entre sí y las mezclas con colorantes conocidos adecuados son excelentemente adecuados para teñir materiales de fibras sintéticas, así como aquellas de ésteres de celulosa, poliamidas y poliuretanos y, ante todo, de poliésteres aromáticos según procedimientos de teñido tradicionales.

25 El teñido o bien la estampación se puede realizar según procedimientos conocidos para el teñido desde flota acuosa, tanto con colorantes puros, como también con mezclas de dos o de varios colorantes. Aquí es ventajoso poner los colorantes o bien las mezclas de colorantes, antes de su empleo en un estado de fina distribución según los métodos usuales.

Además, los nuevos colorantes son adecuados para teñir las mencionadas clases de fibras desde disolventes orgánicos no miscibles con agua según el procedimiento de extracción, tal y como se describe por ejemplo, en las patentes británicas 1 314 022 y 1 284 670 (=US 3 792 971). Un disolvente preferente es aquí el tetracloroetileno. Las flotas de teñido pueden contener en caso dado un 0,5 - 3 % de agua y/o 0,05 - 2 % en peso de agentes de dispersión no iónicos adecuados. Convenientemente se emplean en este método de teñidos colorantes en forma de preparados, tal y como se han descrito en la patente británica 1 341 954.

Se tiñe preferentemente a la temperatura de ebullición del disolvente en aparatos cerrados.

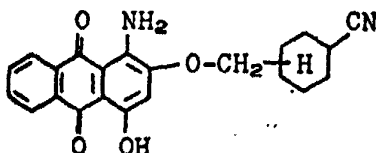
Además, los nuevos colorantes son excelentemente adecuados para teñir tejidos mixtos de materiales de fibras sintéticas y naturales, preferentemente aquellos de poliéster y celulosa (especialmente algodón).

Los nuevos colorantes insolubles en agua se pueden emplear también para el teñido de hilados de poliámidas, poliésteres y poliolefinas. El polímero a teñir se mezcla convenientemente en forma de polvos, gránulos o recortes, como solución de hilado terminada o en estado fundido con el colorante que se introduce en estado seco o en forma de una dispersión o solución en un disolvente en caso dado volátil. Después de una distribución homogénea del colorante en la solución o fusión del polímero se elabora la mezcla en forma conocida por colada, prensado o extrusión a fibras, hilos, monofilamentos, películas, etc.

Los teñidos producidos sobre las clases de fibras mencionadas se destacan por unas buenas solidez en ge-

neral, especialmente una solidez a la sublimación buena hasta muy buena y elevada solidez a la luz .

Ejemplo 1



5 a) 27,8 g de una mezcla de 3- y 4-hidroximetil-hexahidrobenzonitrilo, tal y como se obtiene en la hidroformilación de 1-cianciclohex-3-eno, por ejemplo, según las instrucciones en la patente US 3 137 727 (1.7.1960), ejemplo 5, y
10 22,6 g de ϵ -caprolactama se calientan hasta obtener una fusión clara y se mezcla con 8,3 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxiantraquinona y 2,6 g de carbonato potásico. La mezcla se calienta bajo agitación durante 5 horas a 140°C hasta que por cromatografía de capa delgada no se puede demostrar más producto de partida (unas 5 horas) y después se diluye a 60-
15 70°C con 50 cc de metanol. El compuesto rojo que cristaliza se separa por succión, se lava con metanol y agua y se seca. Rendimiento: 8,4 g, correspondientes a un 89 % de la teoría.

El colorante se obtiene asimismo en buen rendimiento si, en lugar de carbonato potásico, como agente de
20 condensación, se emplean: hidróxido sódico o potásico, carbonato sódico, acetato sódico o potásico, óxido de calcio o una base orgánica, tal como por ejemplo, trietilamina, trimetilamina o hidroxido bencil-trimetilamónico.

25 b) Empleando en el ejemplo 1a) en lugar de ϵ -caprolactama 14,6 g de N,N-dimetil-formamida ó 20,2 g de N,N-dimetil-ace-

tamida se obtiene el colorante en un tiempo de reacción aproximadamente igual en rendimiento y pureza similares.

5 c) La misma sustancia se obtiene en rendimiento similar de bueno, así como pureza, si en lugar de 8,3 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antraquinona se emplean 6,8 g de 1-amino-2-metoxi-4-hidroxi-antraquinona ó 9,2 g de 1-amino-2-(4-cloro-fenoxi)-4-hidroxi-antraquinona.

10 d) El mismo colorante se obtiene si en lugar de 8,3 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antraquinona se emplean 6,9 g de 1-amino-2-cloro-4-hidroxi-antraquinona ó 8,0 g de 1-amino-2-bromo-4-hidroxi-antraquinona.

15 Mas llanamente se desarrollan estas reacciones al agregar fenol a la mezcla de reacción: 27,3 g de 1-amino-2-cloro-4-hidroxi-antraquinona se introducen bajo agitación en una mezcla calentada a 125°C de 110 g de una mezcla de 3- y 4-hidroximetil-hexahidrobenczonitrilo y 55 g de N-metil-pirrolidona, 9,4 g de fenol y 12 g de carbonato potásico anhidro. Conduciendo nitrógeno por encima se calienta a 125 - 126°C hasta que por cromatografía de capa delgada
20 no se puede demostrar ningún producto de partida más. Después de enfriar a 90°C se diluye la mezcla de reacción con 150 g de metanol y se enfría a temperatura ambiente. El producto de reacción precipitado se separa por succión y se lava con metanol y agua. Se obtiene el mismo colorante como
25 en el ejemplo la) en un rendimiento de 31,2 g, lo que corresponde a un 83 % de la teoría.

5 e) 3,4 g de hidróxido potásico se disuelven en 150 g de una mezcla de 3- y 4-hidroximetil-héxahidro-benzonitrilo, se calienta a 120°C y el agua se retira conduciendo nitrógeno seco por encima. Después se mezcla con 10,2 g de ácido 1-amino-4-hidroxi-antraquinon-2-sulfónico y se calienta bajo agitación a 110 - 115° hasta que una muestra sea insoluble en agua acidificada fría. Después de enfriar a 100°C se vierte la mezcla en 400 g de agua y se neutraliza mediante adición de 4 g de ácido acético glacial. Después de enfriar se separa por succión, se lava con agua y se seca. Se obtiene el mismo colorante como en el ejemplo la) en un rendimiento de 9,9 g, correspondientes a un 80 % de la teoría.

15 f) Con 1 g de colorante del ejemplo la), que previamente se ha puesto en fina dispersión en presencia de agentes de dispersión, se tiñen 100 g de fibras de polietiléntereftalato en 4 litros de agua en presencia de 15 g de o-cresotinato de metilo como transmisor durante 2 horas a 100°C y un pH de 4,5. Se obtiene un teñido rosa tirando a amarillo brillante que se caracteriza por muy buena constitución, alta solidez al lavado, a la termofijación, a la abrasión y a la luz. Un teñido similar se obtiene si como fibras de poliéster se emplean aquellas de 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano y ácido tereftálico.

25 g) Con 1 g del colorante mencionado en el ejemplo la), previamente puesto en fina dispersión con los agentes auxiliares usuales, se tiñen 100 g de fibras de poliéster (polietiléntereftalato) en 3 litros de agua durante 1 hora a 125 - 130°C bajo presión. Se obtiene un teñido rosa fuerte, claro,

de buenas solideces.

5 h) Con 1 g del colorante mencionado en el ejemplo la), que previamente se puso en fina distribución según los métodos usuales, se tiñen 100 g de tejido de poliamida en 4 litros de agua durante 1 hora a 100°C. El tejido se enjuaga a continuación en caliente y frío y se seca. Se obtiene un teñido rosa claro de muy buenas solideces al lavado y a la luz. En lugar de fibras de poliamida se pueden emplear con igual resultado fibras de poliuretano.

10 i) Con 1 g del colorante de arriba, que antes de su empleo se puso en fina distribución empleando los agentes auxiliares para ello usuales, 6 g de sulfonato de alcohol graso y 3 litros de agua se prepara un baño de teñido en el que se tiñen 100 g de fibras de triacetato de celulosa durante 1 hora a 100°C. Se obtiene un teñido rojo tirando a amarillo de muy buenas solideces al lavado, a la termofijación, a la abrasión y a la luz.

15 k) 20 g de fibras de 2 V2-acetato de celulosa se tiñen en una flota de 600 cc de agua, 1 g de jabón de Marsella y 0,2 g del colorante mencionado en el ejemplo la) que se puso en fina distribución, durante 1 hora a 75°C. Se obtiene un teñido rosa brillante con buenas solideces a la abrasión, a la luz y al lavado.

20 l) Un tejido de fibras de poliéster (polietilentereftalato) se impregna en el foulard con una flota que por litro contiene 20 g del colorante de la constitución de arriba que

25

5 previamente en presencia de agentes de dispersión se puso en
fina repartición. El tejido se exprime hasta un aumento de
peso de un 70 % y se seca en un secador de toberas flotantes
o armario secador a 80 - 120°C. A continuación se trata el
10 tejido en un bastidor tensor o hotflur de toberas durante
unos 45 segundos a 190-220°C con aire caliente, seguidamente
se enjuaga, eventualmente se trata reductivamente a continua-
ción, se lava, se enjuaga y se seca. El tratamiento ulterior
reductivo para retirar las partículas de colorante adheridas
15 superficialmente a las fibras se puede efectuar introducién-
do el tejido a 25°C en una flota conteniendo 3 - 5 cc/l de
lejía sódica de 38° Bé y 1 - 2 g/l de ditionito sódico (con-
centrado), calentando en el plazo de 15 minutos a 70°C y
dejando durante otros 10 minutos a 70°C. A continuación se
20 enjuaga en caliente, se acidifica con 2 - 3 cc/l de ácido
fórmico al 85 % a 50°C, se enjuaga y se seca. Se obtiene un
teñido rosa brillante que se destaca por su elevado rendi-
miento del colorante, su buena constitucion así como exce-
lentes solideces, especialmente muy buenas solideces a la
termofijación, al lavado, a la abrasión y a la luz.

Un teñido similar se obtiene si en lugar de
fibras de polietilentereftalato se emplean fibras de poliés-
ter de 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano y ácido tereftáli-
co. En forma similar se obtiene un teñido rosa brillante si
25 en lugar de fibras de polietilentereftalato se emplean fibras
de triacetato de celulosa y la termosolización se efectúa a
215°C o si se emplean fibras de poliamida o poliuretano y la
termosolización se efectúa a 190 - 215°C.

m) Un tejido previamente limpiado y termofijado de polietilentereftalato se estampa con una pasta compuesta de los siguientes componentes:

20 g del colorante mencionado en el ejemplo la) en fina
distribución

520 g de agua

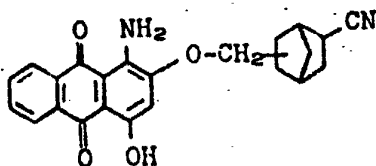
450 g de goma de cristal 1:2

10 g de cresotinato de metilo.

En lugar de goma de cristal se puede emplear también un espesamiento de alginato. La mercancía estampada y secada se trata para la fijación de colorante a 200°C con aire caliente o bien se pasa sobre un bastidor tensor de alto rendimiento o a través de un aparato de condensación. La duración de la exposición es de 30 - 60 segundos. La estampación fijada obtenida se enjuaga a continuación en frío, se saponifica con 1 - 2 g/l de agente de lavado anionactivo a 70 - 80°C durante unos 10 minutos, se enjuaga primero en caliente y después en frío y se seca. Se obtiene una estampación clara de muy buena solidez a la luz y a la sublimación.

En forma similar se obtiene una estampación rosa brillante si en lugar de fibras de polietilentereftalato se emplean fibras de triacetato de celulosa, poliamida o poliuretano.

Ejemplo 2



a) 91,2 g de una mezcla de 5- y 6-hidroximetil-2-cian-bi-ciclo[2.2.1]heptano, tal y como se obtiene en la hidroformi-

lación de 2-cian-biciclo[2,2,1]hept-5-eno y ulterior o simultánea hidrogenación del grupo formilo, y 67,8 g de ϵ -caprolactama se agitan a 100°C hasta que se haya formado una fusión clara. En esta se introducen 24,9 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antraquinona y 7,8 g de carbonato potásico y se calienta bajo agitación a 140° hasta que el producto de partida haya reaccionado totalmente (unas 5 horas). La mezcla de reacción se diluye a 60°C con 180 cc de metanol. Los cristales rojos precipitados se separan por succión después de haber enfriado a temperatura ambiente, se lava con metanol y agua y se seca.

Rendimiento: 24,1 g correspondientes a un 82 %.

b) Si se procede como en el ejemplo 2a), pero en lugar de ϵ -caprolactama se emplean 51 g de pirrolidona-(2), se obtienen 22,8 g, correspondientes a un 78 % de la teoría, del mismo colorante.

c) Empleando en el ejemplo 2a) en lugar de caprolactama 59,4 g de N-metil-pirrolidona-(2) se obtienen 23,5 g, correspondientes a un 80 % de la teoría, del mismo colorante.

d) Empleando en el ejemplo 2a) en lugar de ϵ -caprolactama 72 g de sulfolano se obtienen 21,4 g, correspondientes a un 73 % de la teoría, del mismo colorante.

e) Procediendo según el ejemplo 2a), pero empleando 46,8 g de sulfóxido dimetílico en lugar de ϵ -caprolactama, se obtienen 22,2 g de mismo colorante, correspondiente a un 76 % de la teoría. Asimismo se obtiene este colorante si se traba-

ja en piridina como disolvente.

5 f) 50 g de una mezcla de 5- y 6-hidroximetil-2-cian-biciclo[2.2.1]heptano, 8,3 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antraquinona y 2,6 g de carbonato potásico se calientan a 160° hasta que por cromatografía de capa delgada no se puede demostrar ningun producto de partida más.

10 Después se diluye la mezcla de reacción a 60°C con 50 cc de metanol y los cristales precipitados se separan después de enfriar a temperatura ambiente. Se lavan con metanol y agua y se secan. El colorante obtenido es idéntico al obtenido según el ejemplo 2a). Rendimiento: 7,4 g, correspondientes a un 76 % de la teoría.

15 g) 50 g de una mezcla de 5- y 6-hidroximetil-2-cian-biciclo[2.2.1]heptano y 2,1 g de hidróxido potásico se destilan en vacío. Se mezcla con 8,3 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antraquinona, se calienta a 160°C hasta que el producto de partida haya reaccionado totalmente, se precipita a 60°C con 50 cc de metanol y después de elaborar como antes indicado se obtienen 7,6 g, correspondientes a un 78 % de la teoría, de cristales rojos. El colorante es idéntico al obtenido según el ejemplo 2a).

20 Con este colorante se obtienen sobre fibras de poliéster (polietilentereftalato) según las indicaciones en los ejemplos 1f) ó 1g) fuertes teñidos rosa claros, fuertes de muy buenas solideces.

25 h) Un tejido previamente limpiado y termofijado de polietilentereftalato se estampa con una pasta compuesta de los si-

guilantes componentes:

20 g de colorante, obtenido según el ejemplo 2a) en forma finamente repartida,

520 g de agua

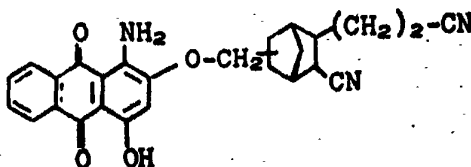
5 450 g de goma de cristal 1:2

10 g de cresotinato de metilo.

10 En lugar de goma de cristal se puede emplear también un espesamiento de alginato. La mercancía estampada y secada se trata para la fijación del colorante a 200°C con aire caliente o bien a 190 - 200°C se pasa sobre un bastidor tensor de alto rendimiento o a través de un aparato de condensación. La duración de la exposición es de 30 - 60 segundos. La estampación fijada obtenida se enjuaga a continuación en frío, se saponifica con 1-2 g/l de agente de lavado anión activo a 70 - 80°C durante unos 10 minutos, primero se enjuaga en caliente, después en frío y se seca. Se obtiene una 15 estampación clara de muy buena solidez a la luz y a la sublimación.

20 En forma similar se obtiene una estampación rosa brillante si en lugar de fibras de polietilentereftalato se emplean fibras de triacetato de celulosa, poliamida o poliuretano.

Ejemplo 3



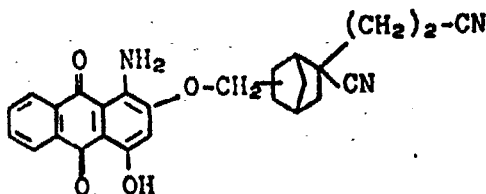
20 205 g de una mezcla de 5- y 6-hidroximetil-2-cianetil-3-cianbicielo/2.2.1/heptano, tal y como se obtiene en la hidrofor-

milación de 2-cianetil-3-cian-biciclo/2.2.1/hept-5-eno y ul-
terior hidrogenación del grupo formilo, y 113 g de ϵ -capro-
lactama se agitan a 100°C hasta que se haya formado una fu-
sión clara. En esta se introducen 41,5 g de 1-amino-2-feno-
xi-4-hidroxi-antraquinona y 13 g de carbonato potásico y ba-
jo agitación se calienta a 140°C hasta que el producto de
partida haya reaccionado totalmente (unas 4 horas). La mez-
cla de reacción se diluye con 500 cc de metanol a 60°C, los
cristales precipitados se separan por succión a temperatura
ambiente, se lavan con metanol y agua y se secan. Rendimien-
to: 42,5 g, correspondientes a un 76 % de la teoría.

El colorante tiñe las fibras de polietilente-
reftalato por ejemplo, según el procedimiento mencionado en
el ejemplo 1f), o bien las fibras de poliamida, por ejemplo,
según el procedimiento descrito bajo 1h) en tonalidades rosa
tirando a amarillo brillantes.

Un teñido rojo de igual valor se obtiene en
forma análoga sobre un tejido de fibras de policiclohexan-
dimetilen-tereftalato.

Ejemplo 4



196 g de una mezcla de 5- y 6-hidroximetil-2-cianetil-2-cian-
biciclo/2.2.1/heptano y 113 g de ϵ -caprolactama se calientan
hasta obtener una fusión clara (unos 100°C) y se introducen
41,5 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antraquinona y 13 g de

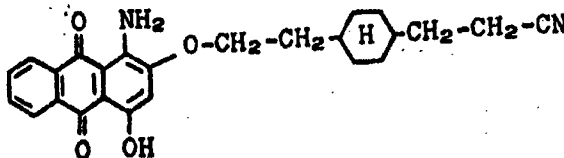
5 carbonato potásico. La mezcla se agita a 140°C hasta que el producto de partida se ha reaccionado totalmente (unas 3 horas), después se diluye a 60°C con 300 cc de metanol, los cristales precipitados se separan por succión a temperatura ambiente, se lavan con metanol y agua y se secan. Rendimiento: 39,4 g, correspondientes a un 71 % de la teoría.

El colorante tiñe las fibras de poliéster y poliamida en brillantes tonalidades rosa.

10 La mezcla de 5- y 6-hidroximetil-2-cianetil-2-cian-biciclo/2.2.1/heptano empleada se había obtenido como sigue: 60 g de una mezcla de 5- y 6-formil-2-cianetil-2-cian-biciclo/2.2.1/heptano, que se había obtenido por hidroformilación de 2-cianetil-2-cian-biciclo/2.2.1/hept-5-eno con Rh₂O₃ como catalizador a 150° y 200 bas CO/H₂ en proporción molar 1:1, se disuelven en 300 cc de tetrahidrofurano y se hidrogena en presencia de 10 g de un catalizador de cromita de cobre usual en el mercado a 125°C y 100 bar de presión de hidrógeno en 2,5 horas.

20 Por destilación de la mezcla de reacción se obtienen 47 g de 5- y 6-hidroximetil-2-cianetil-2-cian-biciclo/2.2.1/heptano del punto de ebullición 210 a 220°C a 0,2 Torr.

Ejemplo 5



25 a) 181 g de 1-hidroxietil-4-cianetil-ciclohexano y 113 g

de ϵ -caprolactama se calientan hasta obtener una fusión clara (unos 100°C). En la fusión se introducen 41,5 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antraquinona y 13 g de carbonato potásico y se agita a 140°C hasta que el producto de partida haya reaccionado totalmente. Después se diluye la mezcla de reacción a 60°C con 300 cc de metanol. Los cristales precipitados se separan por succión a temperatura ambiente, se lavan con metanol y agua y se secan. Rendimiento: 39,9 g, correspondientes a un 76 % de la teoría de cristales rojos-

b) 100 g de 1-hidroxietil-4-cianetil-ciclohexano, 16,6 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antraquinona y 5,2 g de carbonato potásico se calientan a 160°C hasta que en cromatografía de capa delgada ya no se pueda demostrar ningún producto de partida. Después se diluye la mezcla de reacción a 60°C con 100 cc de metanol, los cristales precipitados se separan por succión después de enfriar a temperatura ambiente, se lavan con metanol y agua y se secan. El colorante obtenido es idéntico al sintetizado según el ejemplo 5a).

c) 21,4 g de 1-amino-2-(2-(4-cloroetil-ciclohexil)-etoxi)-4-hidroxi-antraquinona, que se ha obtenido según las indicaciones en la patente británica 1 195 151 del 17.5.68, ejemplo 1, 3,1 g de cianuro sódico y 100 cc de trietilenglicol se calientan bajo agitación lentamente a 140°C y se mantiene a esta temperatura hasta que el producto de partida haya reaccionado totalmente. Después se diluye la mezcla de reacción con 50 cc de metanol a 60°C, se deja enfriar a temperatura ambiente, se separa por succión, se lava con metanol y agua y se seca a 60°C.

Rendimiento: 16,4 g, correspondientes a un 78 % de la teoría del producto idéntico al colorante del ejemplo 5 a).

5 Empleado en lugar de trietilenglicol metil-etilcetona, dimetilformamida, sulfoxido dimetilico, N-metil-pirrolidona-(2), sulfolano, butanol o glicol-monoetiléter se obtiene el mismo colorante en rendimiento similar.

Asimismo se obtiene el colorante en buen rendimiento si en lugar de cianuro sódico se emplea cianuro potásico, cianuro de cobre-(I) ó cianuro de zinc.

10 d) 1 g del colorante de arriba, que previamente se ha puesto en fina dispersión con ayuda de un agente dispersante, se dispersa en 4 l de agua. En el baño de teñido obtenido se tienen 100 d de fibras de polietilentereftalato en presencia de 15 g de o-cresotinato de metilo con transmisor durante 120 minutos a temperatura de ebullición. Se obtiene un teñido rosa tirando a amarillo claro, brillante, de muy buenas solidesces a la luz, al mojado y a la sublimación.

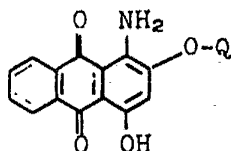
15 Un teñido similar se obtiene si en lugar de fibras de polietilentereftalato se emplean fibras de poliéster de 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano y ácido tereftálico.

20

Ejemplos 6 - 77







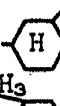









25 Análogo a como descrito en los ejemplos 1 - 5 se preparan los compuestos de antraquinona mencionados en la tabla 1, que sobre tejidos o tricotados de fibras de poliéster, triscetato, poliamida, poliuretano ó poliolefinas dan las tonalidades de color indicadas.

Tabla 1



Ejemplo nº	Q	Tonalidad de color
6		rosa
7		"
8		rosa tirando a amarillo
9		"
10		rosa
11		"
12		"
13		"
14		rosa tirando a amarillo
15		rosa
16		"
17		"
18		"
19		"


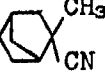
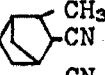
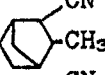
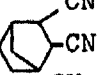
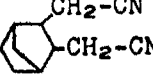
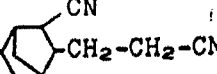
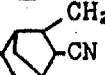
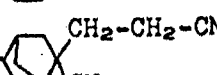
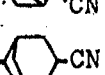
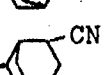
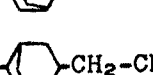
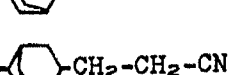

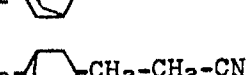

Continuación de la Tabla 1

Ejemplo nº	Q	Tonalidad de color
20	-CH ₂ -  -CH ₂ -CH ₂ -CN	rosa tirando a amarillo
21	-CH ₂ -CH ₂ -  -CH ₂ -CH ₂ -CN	rosa
22	-(CH ₂) ₃ -  -(CH ₂) ₃ -CN	rosa tirando a amarillo
23	-(CH ₂) ₄ -  -CN	rosa
24	-CH ₂ -  -(CH ₂) ₄ -CN	"
25	-CH ₂ -  -CH ₃	"
26	-CH ₂ -  -CN	rosa tirando a amarillo
27	-CH ₂ -  -CN	rosa
28	-CH ₂ -  -CN	rosa tirando a amarillo
29	-CH ₂ -  -CN	rosa
30	-CH ₂ -  -C ₃ H ₇	"
31	-CH ₂ -  -CN	"
32	-CH ₂ -  -CN	"
33	-CH ₂ -  -CH ₃	"
34	-CH ₂ -  -CH ₂ -CN	"
35	-CH ₂ -  -CN	"

Continuación de la tabla 1

Ejemplo nº	Q	Tonalidad de color
36		rosa
37		"
38		"
39		"
40		"
41		rosa tirando a amarillo
42		"
43		"
44		"
45		rosa
46		"
47		"
48		"
49		"
50		rosa tirando a amarillo
51		"

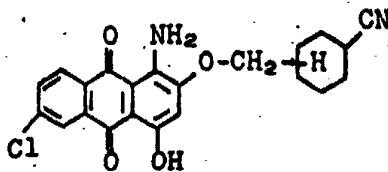
Continuación de la Tabla 1

Ejemplo nº	Q	Tonalidad de color
52	$-(CH_2)_4-$ 	rosa tirando a amarillo
53	$-CH_2-$ 	"
54	$-CH_2-$ 	"
55	$-CH_2-$ 	"
56	$-CH_2-$ 	rosa
57	$-CH_2-$ 	"
58	$-CH_2-$ 	"
59	$-CH_2-$ 	"
60	$-CH_2-$ 	"
61	$-CH_2-$ 	rosa tirando a amarillo
62	$-CH_2-$ 	"
63	$-CH_2-$ 	"
64	$-CH_2-$ 	"
65	$-CH_2-CH_2-$ 	rosa
66	$-CH_2-CH_2-$ 	"
67	$-(CH_2)_3-$ 	rosa tirando a amarillo

Continuación de la tabla 1

Ejemplo nº	Q	Tonalidad de color
68		rosa
69		"
70		"
71		"
72		"
73		"
74		"
75		"
76		"
77		"

Ejemplo 78



5

a) 139 g de una mezcla de 3- y 4-hidroximetil-hexahidro-benzonitrilo y 99 g de N-metil-pirrolidona-(2) se mezclan a 100°C con 45,7 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-6-cloro-antraquinona y 13 g de carbonato potásico y la mezcla se agita a 140°C hasta que el producto de partida ya no se pueda de-

mostrar por cromatografía. La mezcla de reacción se diluye a 60°C con 300 cc de metanol, los cristales precipitados se separan por succión a temperatura ambiente, se lavan con metanol y agua y se secan.

5 Rendimiento: 36 g correspondientes a un 70 % de la teoría.

b) 100 g de una mezcla de 3- y 4- hidroximetil-hexahidrobenzonitrilo, 18,3 g de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-6-cloroantraquinona y 5,2 g de carbonato potásico se calientan a 160° hasta que por cromatografía de capa delgada no se pueda demostrar ningún producto de partida más. Después se diluye la mezcla de reacción a 60° con 100 cc de metanol, los cristales precipitados después de enfriar se separan por succión se lavan con agua y se seca. El colorante obtenido es idéntico al del ejemplo 78 a).

15 Rendimiento: 16,1 g correspondientes a un 78 % de la teoría.

c) 1 g de colorante del ejemplo 78 a) que en presencia de agentes de dispersión se ha puesto en fina distribución, se dispersa en 4 litros de agua. En el baño de teñido obtenido se tiñen 100 g de fibras de poliéster (polietilentereftalato) en presencia de 15 g de o-cresotinato de metilo como transmisor durante 120 minutos a temperatura de ebullición.

20 Se obtiene un teñido rojo claro, brillante de buenas solidades a la luz, al mojado y a la sublimación.

25 Un teñido igualable rojo se logre en forma análoga sobre un tejido de fibras de policiclohexan-dimetilentereftalato.

Teñidos similares se obtienen con este colorante también sobre un tejido de poliamida según el procedi-

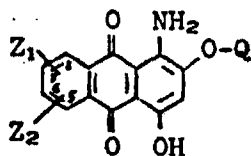
miento del ejemplo 1 h) o sobre fibras de triacetato de celulosa según el ejemplo 1 i).

Ejemplos 79 - 96

5

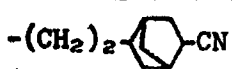

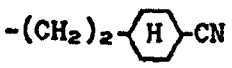
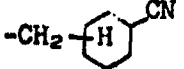




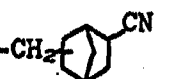
Análogo a como describió en los ejemplos 1 - 5 y 78 se preparan los compuestos antraquinónicos mencionados en la tabla 2 que sobre tejidos o tricotados de fibras de poliéster, triacetato, poliamida, poliuretano o poliolefina dan las tonalidades indicadas.

T a b l a 2



Ejemplo nº	Q	Z ₁	Z ₂	Tonalidad de color
79		5-Cl	H	rojo
80		5-Cl	H	"
81		6-Cl	H	"
82		6-Cl	H	"
83		7-Cl	H	"
84		7-Cl	H	"
85		8-Cl	H	"
86		6-Cl	7-Cl	"
87		6-Cl	7-Cl	"

Continuación de la tabla 2

Ejemplo nº	Q	Z ₁	Z ₂	Tonalidad de color
88		5-F	H	Rojo
89		5-F	H	"
90		6-F	H	"
91		6-F	H	"
92		7-F	H	"
93		7-F	H	"
94		8-F	H	"
95		6-F	7-F	"
96		6-F	7-F	"

N O T A

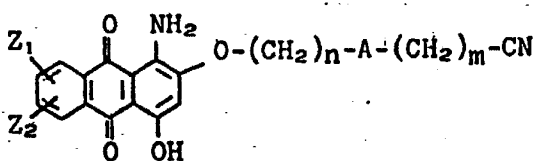
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no altere su principio fundamental. También debe hacerse constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 15 de noviembre de 1.974, bajo el número P 24 54 327.9, acogiéndose 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, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES AN-

5

10

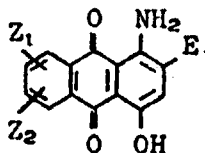
TRAQUINONICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1^a.- Procedimiento para preparar colorantes antraquinónicos, insolubles en agua, de fórmula



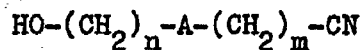
5

donde A significa un grupo cicloalquileno, en caso dado sustituido, n y m representa números de 0 a 4 y Z₁ y Z₂ significan hidrógeno ó halógeno; caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de fórmula



10

donde Z₁ y Z₂ tienen el significado arriba indicado y E significa un sustituyente intercambiable, con compuestos de fórmula



15

donde A, n y m tienen el significado arriba indicado, en presencia de compuestos básicos y, en caso dado, en presencia de un disolvente orgánico, a temperaturas elevadas.

2ª.- Procedimiento para preparar colorantes antraquinónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 35 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid 14 NOV. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBS Y ROJAS
D. p. Firmado: L. Costa Fernández

