



19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	452.304		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			9-10-76		

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	51	NUMERO			
		13216/75	10-10-75		SUIZA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			Co 9 B		

54	TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN COLORANTE DE DISPERSION ANTRAQUINONICO.	

71	SOLICITANTE (S)
SANDOZ AG.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
CH-4002 Basle, Suiza.	

72	INVENTOR (ES)
Werner Baumann, suizo, el cual ha cedido sus derechos a la entidad solicitante.	

73	TITULAR (ES)

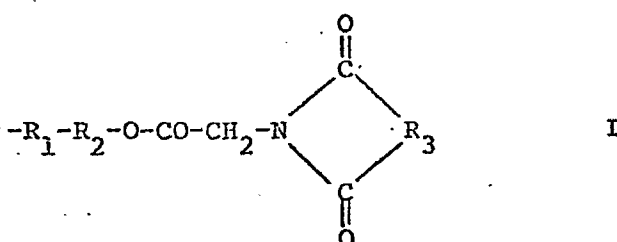
74	REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.	

Caso 150-3803

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS ORGANICOS

La presente invención se refiere a derivados de la antraquinona y a la producción y la utilización de los mismos.

La presente invención proporciona, en particular, colorantes de dispersión antraquinónicos, en los que una sola posición  $\beta$  del núcleo antraquinónico lleva un grupo de fórmula I,

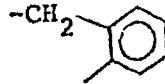


en la que  $R_1$  significa -O- o -S-,

$R_2$  significa un grupo alquileo ( $C_2-C_{12}$ ) de cadena recta o ramificada, un grupo alquileo ( $C_2-C_{12}$ ) de cadena recta o ramificada que contiene uno, dos o 3 enlaces de éter; o bien un grupo 1,3- ó 1,4-fenileno sin sustituir,

y  $R_3$  significa un grupo alquileo que contiene 2 ó 3 átomos de carbono o un grupo alquileo de cadena recta que contiene 2 o 3 átomos de carbono y que es sin sustituir o está sustituido por un total de dos grupos metilo como máximo, o bien monosustituido por hidroxí, por fenilo o por halógeno; un grupo 1,2-ciclohexileno sin sustituir o estando monosustituido por metilo; un grupo 1,2-fenileno sin sustituir o estando sustituido

por un máximo de dos átomos de halógeno; un grupo 1,8-naftileno o bien un grupo de fórmula



y mezclas de tales colorantes,

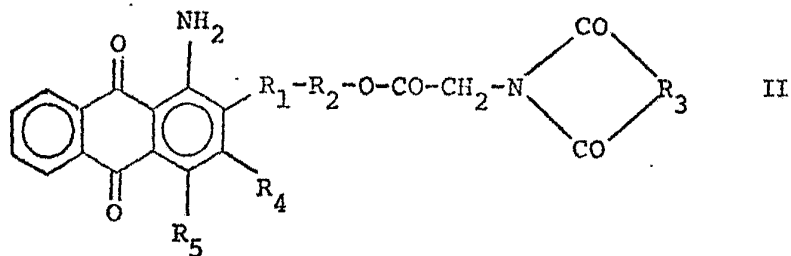
5

Por halógeno se entiende cloro, bromo o flúor,

El núcleo antraquinónico puede llevar ulteriores sustituyentes, aunque los colorantes de la invención no deberían contener, desde luego, grupos, por ejemplo grupos ácido sulfónico,  $-\overset{|}{\text{N}}-\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{O}}-$ ,  $-\overset{|}{\text{S}}-\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{O}}-$  u  $-\overset{|}{\text{O}}-\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{O}}-$ , ni tampoco sustituyentes o combinaciones de

10 sustituyentes, cuya presencia afecta negativamente, como es sabido, los colorantes de dispersión,

Los colorantes de dispersión preferidos son los de fórmula II,



en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son tales como definidas más arriba,

10  $R_4$  significa hidrógeno, cloro o bromo, y


$R_5$  significa hidroxí o  $-\text{NHR}_6$ , en donde  $R_6$  significa hidrógeno, alquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ ), ciclohexilo, fenilo, alquil ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ )-sulfonilo, ciclohexilsulfonilo, fenilsulfonilo o tolilsulfonilo.

15

Cualquier halógeno es, de preferencia, cloro o bromo, en especial cloro,

De preferencia,  $R_1$  es  $R_1'$ , en donde  $R_1'$  es  $-\text{O}-$ .

De preferencia,  $R_2$  es  $R_2'$ , en donde  $R_2'$  significa un grupo alquileno ( $C_2-C_6$ ) de cadena recta o ramificada, preferentemente un grupo alquileno ( $C_2-C_6$ ) de cadena recta, un grupo  $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$  o un grupo  $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$ . De mayor preferencia,  $R_2$  es  $R_2''$ , en donde  $R_2''$  significa un grupo alquileno de cadena recta o ramificada que contiene dos, cuatro o seis átomos de carbono, o bien un grupo  $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ . En especial,  $R_2$  es  $R_2'''$ , en donde  $R_2'''$  significa  $-CH_2CH_2-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_6-$  o  $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ , prefiriéndose, en particular, el  $-CH_2CH_2-$  o  $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ .

De preferencia,  $R_3$  es  $R_3'$ , en donde  $R_3'$  significa  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)-$ ,  $-CH(OH)CH_2-$ ,  $-CH(Cl)CH_2-$ ,  $-CH(C_6H_5)CH_2-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C(CH_3)=CH-$ ,  $-C(CH_3)=C(CH_3)-$ , 1,2-ciclohexileno, 5-metil-1,2-ciclohexileno, 1,2-fenileno el que es sin sustituir o está sustituido por un máximo de dos átomos de cloro, 1,8-naftileno o . De mayor preferencia,  $R_3$  es  $R_3''$ , en

donde  $R_3''$  significa  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-$ , 1,2-fenileno o 1,2-ciclohexileno. En especial,  $R_3$  es  $R_3'''$ , en donde  $R_3'''$  significa  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-$  o 1,2-fenileno.

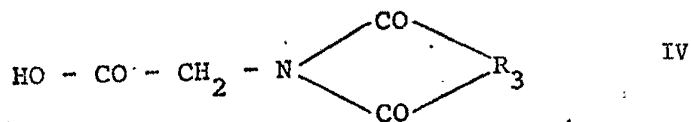
$R_4$  es, de preferencia, hidrógeno.

$R_5$  es, de preferencia, hidroxilo.

Los colorantes preferidos de fórmula II son los en los que  $R_2$  es  $R_2'$  y  $R_3$  es  $R_3'$ . Colorantes aún más preferidos son los en los que  $R_1$  es  $R_1'$ ,  $R_2$  es  $R_2'$ , preferentemente  $R_2''$ , en particular  $R_2'''$ ,  $R_3$  es  $R_3'$ , preferentemente  $R_3''$ , y en particular  $R_3'''$ ,  $R_4$  es hidrógeno y  $R_5$  es hidroxilo.

Una mezcla preferida de colorantes de fórmula II es una mezcla 1:1 de un compuesto de fórmula II, en la que  $R_1$  significa  $-O-$ ,  $R_2$  significa  $-CH_2CH_2-$ ,  $R_3$  significa  $-CH_2CH_2-$ ,  $R_4$  significa hidrógeno y  $R_5$  significa hidroxilo, y de un compuesto de fórmula II, en la que  $R_1$  significa  $-O-$ ,  $R_2$  significa  $-CH_2CH_2-$ ,  $R_3$  significa 1,2-fenileno,  $R_4$  significa hidrógeno y  $R_5$  significa hidroxilo.

La presente invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de colorantes de dispersión antraquinónicos de la invención, caracterizándose dicho procedimiento por el hecho de que se hace reaccionar una correspondiente antraquinona sustituida en una sola posición  $\beta$  por un grupo de fórmula  $-R_1-R_2-OH$ , o bien una mezcla de tales antraquinonas con uno o más compuestos de fórmula IV,



o con un derivado funcional de dicho compuesto de fórmula IV.

La reacción entre el compuesto antraquinónico y el compuesto de fórmula IV puede llevarse a cabo mediante procedimientos conocidos.

Los derivados funcionales apropiados de los compuestos de fórmula IV incluyen los ésteres alquílicos inferiores, por ejemplo los ésteres metílico, etílico, propílico o isopropílico y los halogenuros, en especial los cloruros de ácido.

Los compuestos de fórmula IV y las antraquinonas sustituidas, utilizados como materias de partida, son conocidos o pueden prepararse mediante métodos análogos a los conocidos a partir de materias de partida disponibles.

Los colorantes de dispersión de fórmula I pueden transformarse en preparaciones tintóreas de manera habitual, por ejemplo mediante molturación en presencia de agentes de dispersión y/o agentes de carga, seguida eventualmente por secado en vacío o por atomizador.

Las preparaciones tintóreas pueden utilizarse para la tintura en baño largo o corto, para la tintura por fulardado o para la estampación.

Los colorantes preparados de acuerdo con la presente invención son apropiados para la tintura o la estampación sobre sustratos que contienen o que se constituyen de materias orgánicas sintéticas o semisintéticas, hidrófobas, de elevado peso molecular. La tin-

tura o estampación se realiza en suspensiones acuosas. Como sustratos preferidos entran en consideración aquellos que se constituyen de o que contienen poliésteres aromáticos lineales,  $2\frac{1}{2}$  acetato de celulosa, triacetato de celulosa y poliamidas sintéticas; particularmente preferidos son los poliésteres. Los sustratos pueden estar presentes en forma de fibras, de hilados o de género tejido. La tintura puede llevarse a cabo de manera habitual, por ejemplo mediante el procedimiento descrito en la Patente francesa N<sup>o</sup>, 1,445,371.

5

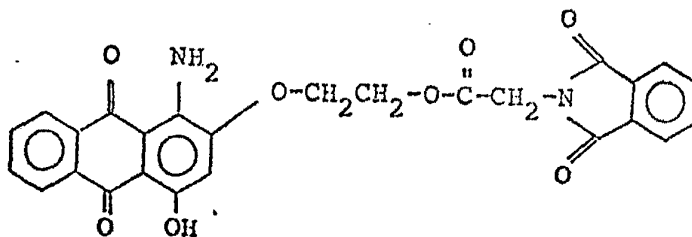
Las tinturas conseguidas, especialmente sobre sustratos de poliéster, poseen notables solidez a la luz y a la sublimación.

10

Los siguientes Ejemplos tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente. En dichos Ejemplos, las partes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

Se introducen 5 partes de 1-amino-2-(β-hidroxietoxi)-4-hidroxi-antraquinona y 4 partes de cloruro de N-ftaloilglicina en 55 partes de clorobenceno al cual se le habian añadido 4,3 partes de etildiisopropilamina y se lleva la mezcla a 80°C. Al cabo de 4 horas, se añaden otras dos partes de cloruro de N-ftaloilglicina. Después de una hora más, se enfría la mezcla de la reacción a temperatura ambiente, y el producto cristalizado que corresponde a la fórmula



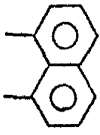


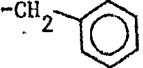
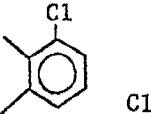
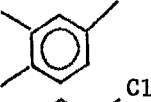
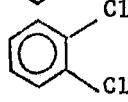




es separado con succión, lavado con metanol y secado en vacío.






10



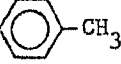


En la Tabla más adelante se indican ulteriores colorantes de fórmula II que han sido preparados mediante un procedimiento análogo al descrito en el Ejemplo 1.

T A B L A

Ej.No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Matiz sobre poliéster
2	-O-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-OH	rojo
3	-O-	do.	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-H	-OH	do.
4	-O-	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	-H	-OH	do.
5	-O-	do.	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	-H	-OH	do.
6	-O-	do.	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	-H	-OH	do.
7	-O-	do.	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	-H	-OH	do.
8	-O-	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	-H	-OH	do.
9	-O-	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	-H	-OH	do.
10	-O-	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	-H	-OH	do.
11	-O-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$	-H	-OH	do.
12	-O-	do.		-H	-OH	do.
13	-O-	do.		-H	-OH	do.
14	-O-	do.		-H	-OH	do.

Ej. No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Matiz sobre poliéster
15	-O-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		-H	-OH	rojo
16	-O-	do.		-H	-OH	do.
17	-O-	do.		-H	-OH	do.
18	-O-	do.		-H	-OH	do.
19	-O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-OH	do.
20	-O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-H	-OH	do.
21	-O-	do.		-H	-OH	do.
22	-O-	do.		-H	-OH	do.
23	-O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-H	-OH	do.
24	-O-	do.		-H	-OH	do.
25	-O-	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-OH	do.
26	-O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-OH	do.
27	-O-	do.		-H	-OH	do.
28	-O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-OH	do.
29	-O-	do.	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-H	-OH	do.

Ej. No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Matiz sobre poliéster
30	-O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -		-H	-OH	rojo
31	-O-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - $\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$ -		-H	-OH	do.
32	-O-	do.		-H	-OH	do.
33	-O-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - $\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$ -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-OH	do.
34	-O-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-OH	do.
35	-O-	do.	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-H	-OH	do.
36	-O-	do.		-H	-OH	do.
37	-O-	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		-H	-OH	do.
38	-O-	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-OH	do.
39	-O-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-NH <sub>2</sub>	violeta
40	-O-	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-Cl	-NH <sub>2</sub>	do.
41	-O-	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-Br	-NH <sub>2</sub>	do.
42	-O-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	do.

Ej. No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Matiz sobre poliéster
43	-O-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-NH- 	violeta
44	-O-	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-NH- 	azul
45	-O-	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-H	-NH-SO <sub>2</sub> - 	rojo
46	-S	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-H	-OH	violeta
47	-S	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-NH- 	azul
48	-O-	do.	-CH=CH-	-H	-OH	rojo
49	-O-	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}=\text{CH}- \end{array}$	-H	-OH	rojo
50	-O-	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{C}=\text{C}- \end{array}$	-H	-OH	rojo
51	-O-	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-NHCH <sub>3</sub>	violeta
52	-O-	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-NH-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	rojo
53	-O-	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-H	-NH-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	rojo
54	-O-	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-H	-NH-SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	rojo
55	-O-	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-H	-NH-SO <sub>2</sub> - 	rojo

Ejemplo de Aplicación A

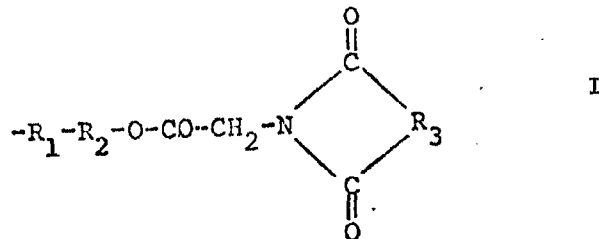
Se molturan juntamente 6 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 con 14 partes de lignina-sulfonato de sodio, 180 partes de agua y 400 partes de perlas de silico-cuarcita, hasta que las partículas tengan un tamaño inferior a  $1\mu$ . A continuación se filtra la suspensión, 60 partes de la preparación tintórea arriba obtenida se añaden a 4.000 partes de agua, y el baño obtenido de este modo se tampona a un pH de 5 y se calienta a  $60^{\circ}$ . En el baño se introducen 100 partes de un género de poliéster junto con 30 partes de orto-fenilfenol, Se lleva el baño a ebullición y se tiñe durante una hora siempre a ebullición, Seguidamente se enfría, y el género se aclara, se enjabona, se aclara de nuevo y se seca. Se obtiene una tinte uniforme en un matiz rojo azulado, brillante,

Los colorantes que figuran en los Ejemplos 2 a 55 pueden utilizarse para la tinte sobre géneros de fibras de poliéster mediante el procedimiento arriba descrito,

De modo similar, los colorantes de los Ejemplos 2 a 55 se aplican sobre fibras de poliéster, proporcionando tinturas con propiedades similares a las indicadas más arriba, Los matices conseguidos con dichos colorantes están indicados en la Tabla,

REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup> Un procedimiento para la producción de un colorante de dispersión antraquinónico en el que una sola posición  $\beta$  del núcleo antraquinónico lleva un grupo de fórmula I,



5 en la que  $R_1$  significa -O- o -S-,

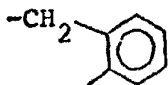
$R_2$  significa un grupo alquileo ( $C_2-C_{12}$ ) de cadena recta o ramificada, un grupo alquileo ( $C_2-C_{12}$ ) de cadena recta o ramificada que contiene uno, dos o tres enlaces de éter; o un grupo 1,3- ó 1,4-fenileno sin sustituir,

10

y  $R_3$  significa un grupo alquileo que contiene dos o tres átomos de carbono, o un grupo alquileo de cadena recta que contiene dos o tres átomos de carbono y que es sin sustituir o está sustituido por un total de dos grupos metilo como máximo o bien monosustituido por hidroxilo, por fenilo o por halógeno; un grupo 1,2-ciclohexileno sin sustituir o estando monosustituido por metilo; un grupo 1,2-fenileno sin sustituir o estando sustituido por un máximo de dos átomos de halógeno; un grupo 1,8-naftileno o bien un grupo de fórmula

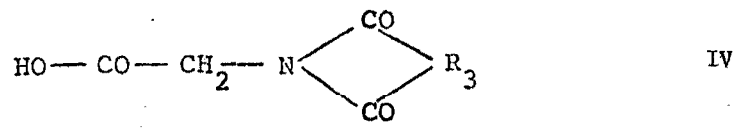
15

20



y de mezclas de dos o más de tales colorantes, caracterizándose dicho procedimiento por el hecho de que se hace reaccionar una antraquinona correspondiente que está sustituida en una sola posición  $\beta$

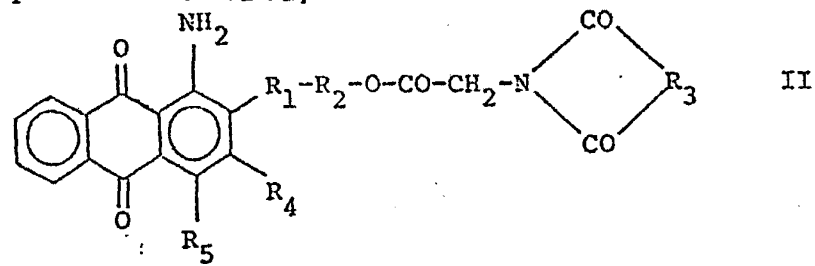
por un grupo de fórmula  $-R_1-R_2-OH$ , o bien una mezcla de tales antraquinonas, con uno o más compuestos de fórmula IV,



o con un derivado funcional del mismo,

2<sup>a</sup> Un procedimiento según la reivindicación 1 para la producción de un compuesto de fórmula II,

5



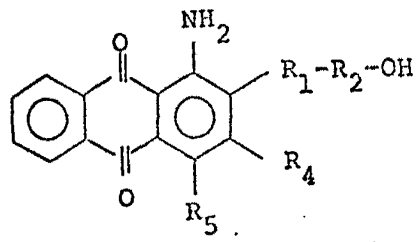
en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son tales como definidas en la reivindicación 1,

$R_4$  significa hidrógeno, cloro o bromo, y

$R_5$  significa hidroxilo o  $-NHR_6$ , en donde  $R_6$  significa hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_4$ ), ciclohexilo, fenilo, alquil ( $C_1-C_4$ )-sulfonilo, ciclohexilsulfonilo, fenilsulfonilo o toilsulfonilo,

10

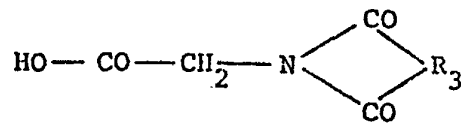
caracterizándose el procedimiento porque se hace reaccionar un compuesto de fórmula



15

o una mezcla del mismo,

con uno o más compuestos de fórmula IV



1 3º Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer  
la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRO-  
DUCCION DE UN COLORANTE DE DISPERSION ANTRAQUINONICO.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente  
memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas.

Madrid 9 de octubre de 1976

BERNARDO UNGRIA

P.P.

