

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	10 A1
	21	- 456.694	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		10-3-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
9513/76	10.3.76	INGLATERRA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES QUE CONTIENEN UN SISTEMA CROMOFORICO.

71 SOLICITANTE (EB)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra

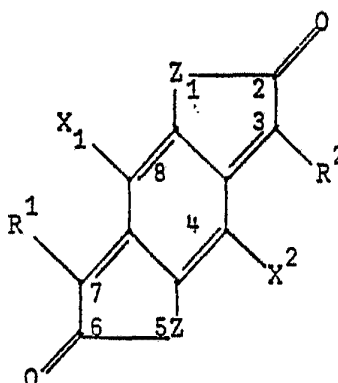
72 INVENTOR (EB)
Colin William Greenhalgh., John Laurence Carey., David Francis Newton.

73 TITULAR (EB)

74 REPRESENTANTE
B. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar colorantes que contienen un nuevo sistema cromóforo heterocíclico, útiles para colorear materiales textiles.

5 De acuerdo con la invención se proveen colorantes que contienen un sistema cromóforo de la fórmula:



10 donde cada Z es oxígeno o -NY donde Y es un radical hidrocarburo opcionalmente substituído o un radical acilo; R¹ y R² cada una independientemente representan un radical naftilo, un radical fenilo no substituído o un radical fenilo substituído por lo me-
15 nos por uno de los siguientes: nitro, halógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior, fenilo, alcoxfenilo inferior, fenoxi, ciano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, carbamoilo opcionalmente substituído, ácido sulfónico, cloruro de sulfonilo, éster de ácido sulfónico, sulfamoilo opcionalmente substituído, mer-
20 capto, alquiltio inferior, fenil-tio, amino primario, secundario, terciario o cuaternario, acil amino, ácido fosfónico, éster de ácido fosfónico, alquilsulfonilo inferior, fenilsulfonilo, aldehido, azo y aciloxi de la fórmula O.CO.T donde T es un grupo alquilo que contiene por lo menos dos átomos de carbono, un grupo fenilo substituído, un grupo alcoxi inferior o un grupo fenoxi; y X¹ y X² cada uno independientemente representan un átomo de hidrógeno, cloro, bromo, ciano, alquilo inferior, alcoxi in-

ferior, carbamoilo opcionalmente substituído, ácido carboxílico o éster de ácido carboxílico. Los grupos de carbamoilo opcionalmente substituídos representados por X^1 y X^2 son de preferencia de la fórmula:



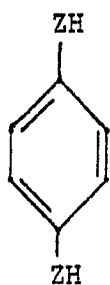
donde L^1 y L^2 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior o fenilo. Los grupos de éster de ácido carboxílico representados por X^1 y X^2 son de preferencia de la fórmula: $-\text{COOL}^3$ donde L^3 es un radical alquilo opcionalmente substituído, en particular alquilo inferior o arilo monocíclico, en particular fenilo.

10

Através de esta memoria las expresiones "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" se usa para denotar grupos alquilo y alcoxi respectivamente que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

15 Los colorantes de la invención que contienen dicho sistema cromóforo pueden obtenerse por una variedad de métodos:

(a) Reacción de compuestos de la fórmula:



Fórmula I

o



Fórmula II

20 que están opcionalmente substituídos por uno o más átomos de halógeno con un ácido arilacético o éster derivado o un ácido alfa-halógeno- o alfa-hidroxiarilacético o éster derivado, siempre que cuando se parte de I por lo menos uno de los dos reacti-

vos esté substituído por halógeno o hidroxí. El radical arilo del ácido aril acético o derivado del mismo puede llevar substituyentes, por ejemplo, nitro, alquilo inferior, alcoxi inferior, acilamino o halógeno.

5 Cuando se parte de un compuesto de fórmula II, los compuestos que contienen dicho sistema cromóforo se obtienen directamente. Sin embargo cuando se parte de un compuesto de fórmula I, puede requerirse adicionalmente un tratamiento de oxidación. En algunos casos esto ocurre automáticamente en presencia de aire, mientras que en otros casos se prefiere tratar el producto de
10 reacción inicial con un agente oxidante, tal como una solución acuosa de peróxido de hidrógeno o persulfato de potasio.

 Esta reacción puede llevarse convenientemente a cabo calentando los dos reactivos conjuntamente a temperaturas elevadas, opcionalmente en presencia de un líquido orgánico inerte (tal como un di- o tri-clorobenceno) o en presencia de un ácido (tal como ácido acético o ácido sulfúrico) o en presencia de un agente ácido tal como cloruro de cinc. Si se desea puede utilizarse un líquido orgánico inerte conjuntamente con un ácido o un
15 agente ácido. El producto resultante se aísla luego de manera convencional; por ejemplo separándolo por filtración cuando es insoluble en el medio de reacción, o agregando un líquido para precipitarlo desde la solución en el medio de reacción y luego separando por filtración el sólido.

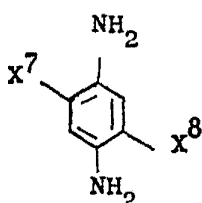
20 Cuando se prefiere incluir deliberadamente un tratamiento de oxidación esto puede llevarse a cabo de manera conveniente, por ejemplo, aislando el producto de reacción inicial y sometiéndolo a oxidación, por ejemplo en una mezcla de ácido acético y una solución acuosa de peróxido de hidrógeno o ácido nítrico. Alternativamente la oxidación puede llevarse a cabo sin
25 30

aislación del producto de reacción inicial agregando un agente de oxidación, por ejemplo ácido nítrico, al medio de reacción.

Como ejemplos específicos de los compuestos de fórmula I ó de fórmula II pueden mencionarse 1:4-benzoquinona, hidroquinona, 2:5-dicloro-1:4-benzoquinona, 2:3:5:6-tetracloro-1:4-benzoquinona (cloranil) y 2:3:5:6-tetrabromo-1:4-benzoquinona (bromanil).

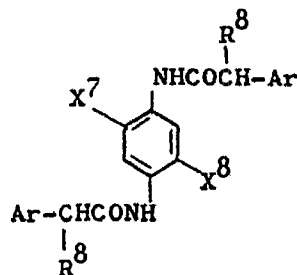
Como ejemplos de dichos ácidos o ésteres que se utilizan en este procedimiento pueden mencionarse ácido alfa-hidroxi fenilacético (ácido mandélico), ácido fenilacético, metil fenil acetato, ácido alfa-clorofenil acético, ácido 4-nitrofenilacético, ácido 4-acetilaminofenilacético, ácido 4-metoxifenilacético, ácido piridil-2-acético y ácido benximidil-2-acético.

(b) cuando Z es nitrógeno, las etapas de
(i) hacer reaccionar una p-fenilendiamina de la fórmula



Fórmula VI

donde X^7 y X^8 son independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo inferior o ciano, con un ácido alfa-hidroxiarilacético o su éster derivado, o un ácido alfa-ácido aciloxiarilacético, su éster derivado o haluro ácido, para dar un intermediario de la fórmula:



Fórmula VII

donde Ar es el radical aromático del ácido arilacético o su deri-

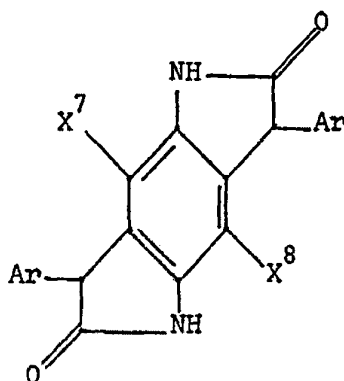
vado y R^8 es un grupo hidroxilo o aciloxi.

El radical Ar puede llevar sustituyentes, por ejemplo, nitró, acilamino, alquilo inferior, alcoxi inferior, halógeno o aciloxi.

5. La reacción se lleva a cabo en un líquido orgánico inerte (tal como di- o tri-clorobenceno) y, en el caso en el que se use un haluro ácido, en presencia de un agente ligador de ácido.

(ii) ciclización del intermediario de fórmula VII, por ejemplo, con ácido sulfúrico concentrado, para dar un intermediario de la fórmula:

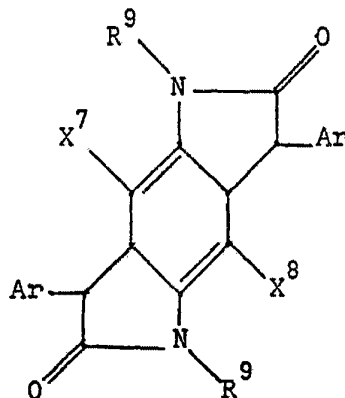
10



Fórmula VIII

e

(iii) reacción del intermediario de fórmula VIII con un agente acilante para dar un colorante de la fórmula:

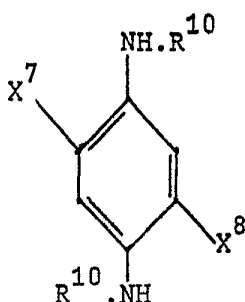


15 donde R^9 es un grupo acilo. El agente acilante puede ser un clo-

ruro ácido o anhídrido, por ejemplo, cloruro de acetilo, anhídri-
do acético o cloruro de benzoilo. Esta etapa final involucra una
oxidación para la cual la presencia de oxígeno atmosférico es
usualmente suficiente, aunque otros agentes oxidantes tales como
5 peróxido de hidrógeno o persulfato de potasio pueden utilizarse
si se desea.

(f) Cuando Z es nitrógeno, las etapas de

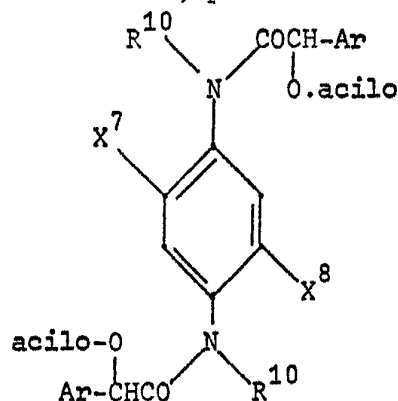
(i) hacer reaccionar una N,N'-dialquil-p-fenilendiamina de
la fórmula:



10

Fórmula IX

donde X⁷ y X⁸ tienen los significados definidos antes y R¹⁰ es un
grupo alquilo inferior, con un haluro de ácido alfa-aciloxiaril-
acético, en un líquido orgánico inerte, y en presencia de un agen-
te ligador de ácido, para dar un intermediario de la fórmula:



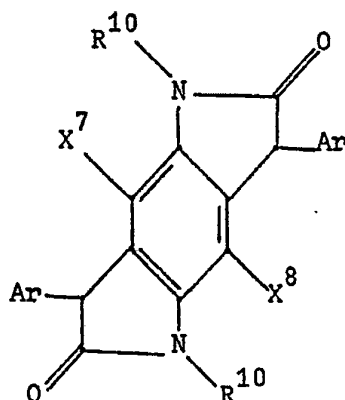
15

Fórmula X

donde Ar es el radical aromático, por ejemplo un radical naftilo
o fenilo opcionalmente substituído, del alfa-aciloxiaril acético.

(ii) Ciclización del intermediario de fórmula X, por ejem-

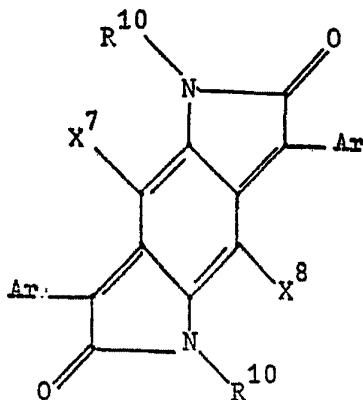
plo, con ácido sulfúrico o polifosfórico, para dar un intermedia-
rio de la fórmula:



Fórmula XI

e

5 (iii) oxidación del intermediario de la fórmula XI, por
ejemplo, con peróxido de hidrógeno o persulfato de potasio, pa-
ra dar un colorante de la fórmula:



10 Los colorantes de la invención contienen dicho sistema
cromóforo y opcionalmente otros sustituyentes que se hallan con-
vencionalmente presentes en los colorantes. Los métodos indicados
antes para la producción de dichos colorantes están dirigidos a
la síntesis de dicho sistema cromóforo. Habiéndose preparado co-
15 lorantes mediante dichos métodos de síntesis pueden introducirse
otros sustituyentes mediante métodos convencionales, o substi-
tuyentes que ya están presentes pueden convertirse a otros subs-

tituyentes de manera conocida. Lo siguiente es ilustrativo de tales reacciones:

(a) grupos de ácido sulfónico pueden introducirse mediante métodos de sulfonación, y grupos de cloruro de sulfonilo mediante reacción con ácido clorosulfónico,

(b) pueden introducirse grupos nitro mediante métodos de nitración,

(c) grupos hidroxí pueden convertirse a grupos aciloxi mediante tratamiento con agentes acilantes,

(d) pueden reducirse grupos nitro a grupos amino,

(e) pueden convertirse grupos amino a grupos acilamino mediante tratamiento con agentes acilantes,

(f) pueden convertirse grupos de amino terciario a grupos de amino cuaternario.

Si se desea dicho sistema cromóforo puede incorporarse también a otros sistemas colorantes. De este modo, por ejemplo, los colorantes que contienen a ambos al sistema cromóforo y a un sistema azoico pueden prepararse por copulación de una amina diazoada sobre un colorante de la presente invención que contiene un grupo hidroxí fenólico. Alternativamente un colorante de la presente invención que contiene un grupo amino diazoable y copularse con un componente de copulación. Asimismo un colorante de la presente invención que contiene adicionalmente un grupo azoico puede obtenerse por síntesis del sistema cromóforo directamente a partir de un intermediario que ya contiene un grupo azoico. Como ejemplo adicional los colorantes que contienen a ambos el sistema llamado cromóforo y el sistema de colorante nitro puede obtenerse por ejemplo, condensando un colorante de la presente invención que contiene un residuo aminofenilo con un halógeno nitro-

Los colorantes de la invención son valiosos para colorear materiales textiles naturales y sintéticos. Por lo tanto los colorantes de la invención que están libres de grupos solubilizantes en agua (por ejemplo ácido sulfónico, grupos de ácido carboxílico o amonio cuaternario) son valiosos para colorear materiales textiles sintéticos por ejemplo materiales textiles de acetato de celulosa y de triacetato de celulosa, materiales textiles de poliamida tal como materiales textiles de polihexametilenadipamida materiales textiles de poliacrilonitrilo, y de preferencia materiales textiles de poliéster aromático tales como materiales textiles de polietilen tereftalato. Tales materiales textiles pueden estar en la forma de hebras, hilado o telas hiladas o tejidas. Si se desea dichos materiales textiles sintéticos pueden estar en forma de mezclas con otros materiales textiles, por ejemplo mezclas de materiales textiles de poliéster con materiales textiles de celulosa o lana.

Tales materiales textiles pueden colorearse de manera conveniente con colorantes insolubles en agua, tal como se ha definido antes, sumergiendo el material textil en un baño de teñido que comprende una dispersión acuosa de uno o más de dichos colorantes, baño de teñido que contiene de preferencia un agente tensioactivo no iónico, catiónico y/o aniónico, y a continuación calentar el baño de teñido por un período a temperatura adecuada. En el caso de materiales textiles de acetato de celulosa secundaria se prefiere llevar a cabo el procedimiento de teñido a una temperatura comprendida entre 60° y 85°C; en el caso de materiales de triacetato de celulosa o poliamida el procedimiento de teñido puede llevarse a cabo ya sea a temperatura comprendida entre 90° y 100°C de preferencia en presencia de un portador tal como difenil u o-hidroxidifenil, o a temperaturas superior a los

100°C, de preferencia a una temperatura comprendida entre 120° y 140°C, bajo presión superatmosférica.

Alternativamente, la dispersión acuosa del colorante puede aplicarse al material textil mediante procedimientos de estampado o impresión, seguido por calentamiento a temperaturas por encima de 230°C dependiendo del material textil, o sometiendo a tratamiento por vapor el material textil. En tales procedimientos se prefiere incorporar un agente espesante, tal como goma tragacanto, goma arábica o alginato de sodio, a la dispersión acuosa de dicho colorante azoico.

Al terminar el procedimiento de coloración se prefiere proporcionar al material textil coloreado un enjuague en agua o un breve tratamiento jabonoso antes de secar finalmente el material textil coloreado. En el caso de materiales textiles de poliéster aromático se prefiere también someter el material textil coloreado a un tratamiento en una solución acuosa de un álcali tal como carbonato de sodio o hidróxido de sodio, antes del tratamiento jabonoso para eliminar colorante adherido suelto de la superficie del material textil.

Los colorantes insolubles en agua tienen una excelente afinidad y propiedades de formación con materiales textiles de poliéster aromático, permitiendo obtener tonalidades profundas. La coloración resultante tiene cualidades de buenas a excelentes de firmeza a la luz, los tratamiento en húmedo, a la transpiración, y en particular a los tratamientos por calor en seco tales como los que se llevan a cabo a altas temperaturas durante las operaciones de plegado.

Si se desea los colorantes insolubles en agua de la invención pueden aplicarse a materiales textiles sintéticos conjuntamente con otros colorantes dispersos, tal como los que se descri-

ben en, por ejemplo, patentes británicas N° 806271, 835819, 840903, 847175, 852396, 852493, 859899, 865328, 872204, 894012, 908656, 909843, 910306, 913856, 919424, 944513, 944722, 953887, 959816, 960235, 961412, 976218, 993162 y 998858.

5 Los colorantes de la invención que son solubles en agua en virtud de la presencia de grupos de amonio cuaternario pueden usarse como colorantes básicos para el teñido de materiales textiles de poliacrilonitrilo o materiales textiles de poliamida y poliéster que contienen grupos acídicos que confieren afinidad a
10 tales materiales textiles para colorantes básicos. Dichos colorantes pueden aplicarse de manera convencional a aquellos materiales textiles a partir de baños de teñido ácidos, neutros o levemente alcalinos, cuyo pH se mantiene de preferencia en la gama de 3 a 8, a temperaturas comprendidas entre 40°C y 120°C, de preferencia
15 entre 80°C y 120°C, o mediante técnicas de impresión usando pastas de impresiones pesadas que contienen dichos colorantes.

 Aquellos colorantes de la invención que son solubles en agua en virtud de la presencia de grupos solubilizantes en agua acídica pueden ser utilizados para colorear materiales textiles
20 de poliamida naturales o sintéticos tales como materiales textiles de lana, seda, o polihexametilen adipamida. Tales colorantes pueden aplicarse de manera convencional a dichos materiales textiles a partir de baños de teñido acuosos, cuyo pH se mantiene de preferencia dentro de la gama de 4 a 9.

25 Aquellos colorantes de la invención que contienen grupos acídicos solubilizantes en agua pueden usarse para colorear materiales textiles de celulosa, aplicándose los colorantes mediante métodos convencionales a tales materiales textiles.

 Los colorantes de la invención pueden aplicarse también
30 a materiales textiles mediante procedimientos de transferencia

de impresión, incluyendo los procedimientos que se llevan a cabo a presiones reducidas o bajo condiciones de humedad. Los colorantes de la invención pueden utilizarse también en los procedimientos de coloración en masa.

5 Los colorantes insolubles de la presente invención pueden usarse también como pigmentos para la coloración de tintas y pinturas, incorporándose dichos colorantes de manera conocida en las formulaciones de tinta o pintura convencionales.

La invención se ilustra pero no se limita mediante los siguientes ejemplos en los cuales las partes y porcentajes se dan en peso.

Ejemplo 1

Se agita a 120°C durante 5 minutos una mezcla de 2,2 partes de hidroquinona, 6,68 partes de ácido mandélico (ácido alfa-hidroxfenilacético) y 20 partes de ácido sulfúrico al 73%. La 15 mezcla se enfría, se vierte en agua y el sólido precipitado incoloro se separa por filtración, se lava con agua, luego con dietiléter, y se seca.

Una mezcla de 1 parte de este sólido, 20 partes de ácido 20 acético y 5 partes de solución de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes se agita durante minutos bajo ebullición en un condensador a reflujo. Se diluye la mezcla con agua, y el sólido anaranjado precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca. La cristalización a partir de tolueno da 3:7-difenil- 25 2:6-dioxo-2:6-dihidrobenczo $\overline{1:2-b; 4:5-b^1}$ difurano en forma de cristales coloreados anaranjados que funden a 295°-296°C. Los espectros de masa, infrarrojos y espectros de t.m.n. del compuesto están de acuerdo con esa estructura. Los colorantes se disuelven en cloroformo para dar una solución amarilla con λ_{max} 466 m.n. 30 y tienen un coeficiente de extinción molecular de 50.000.

Cuando se dispersan en un medio acuoso los colorantes tienen materiales textiles de poliéster aromático en tonalidades de color anaranjado brillante que tiene una excelente firmeza a la luz. Cualquier colorante no fijado sobre la superficie del material textil se elimina rápidamente mediante tratamiento en una solución acuosa diluída de hidróxido de sodio a 80°C.

Ejemplo 2

Una mezcla de 2,2 partes de hidroquinona, 6,6 partes de ácido mandélico, 20 partes de ácido acético y 1 parte de ácido sulfúrico se agita durante 4 horas a temperatura de ebullición bajo condensador de reflujo. Se enfría la mezcla a 30°C, se agregan 2 partes de solución de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes, y se agita la mezcla bajo ebullición durante 1 1/2 hora. Se vierte la mezcla en 300 partes de hielo y agua, y se separa por filtración el sólido precipitado. Después de extracción con etanol hirviente el residuo se cristaliza a partir de tolueno para dar el mismo colorante que se obtiene en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

Una mezcla de 5,5 partes de hidroquinona y 15,2 partes de ácido mandélico se agita durante 4 horas a 195°-200°C. Se enfría la mezcla a 100°C, se agregan 100 partes de ácido acético y 10 partes de solución de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes, y se agita la mezcla durante 1 hora en ebullición. Luego se enfría la mezcla, y el sólido precipitado se separa por filtración se lava con ácido acético y luego con metanol y finalmente se seca. Se obtiene el mismo colorante que en el ejemplo 1.

Ejemplo 4

Una mezcla de 4,2 partes de 1:4-benzoquinona, 18 partes de ácido mandélico y 30 partes de triclorobenceno se agita durante 7 horas a 180°C. Se enfría la mezcla a 20°C y el colorante pre-

cipitado se separa por filtración, se lava con tolueno luego con una fracción de petróleo liviano, y finalmente se seca.

El colorante resultante es idéntico al colorante del ejemplo 1.

5 Ejemplo 5

Una mezcla de 4,9 partes de cloranil (2:3:5:6-tetraclorobenzoquinona), 12 partes de ácido mandélico y 25 partes de triclorobenceno se agita durante 20 horas a 180°C. Se enfría la mezcla a 20°C y el sólido precipitado se separa por filtración, se
10 lava con triclorobenceno y luego cristaliza a partir de tolueno. Se disuelve luego el sólido en cloroformo, se extrae la solución de cloroformo con una solución acuosa al 2% de carbonato de sodio, y se elimina el cloroformo por destilación. Se obtiene 4:8-dicloro-3:7-difenil-2:6-dioxo-2:6-dihidrobencol-1:2-b:4:5-b¹ difurano. El producto tiene un punto de fusión de 310°C-315°C, una
15 λ_{max} en cloroformo de 457 m.n. y un coeficiente de extinción molecular de 45.000. La r.m.n. y el espectro de masa están de acuerdo con las estructuras indicadas.

Cuando se dispersa en un medio acuoso el colorante tiñe
20 materiales textiles de poliéster aromático en brillantes tonalidades amarillas.

Ejemplo 6

Una mezcla de 5 partes de 2:3:5:6-tetraclorohidroquinona, 6,7 partes de ácido mandélico y 50 partes de *o*-diclorobenceno se
25 agita durante 24 horas bajo ebullición en un condensador de reflujo. Se enfría la mezcla, y se separa por filtración el precipitado sólido, y se purifica tal como se describe en el ejemplo 5. Se obtiene el mismo colorante.

Ejemplo 7

30 Una mezcla de 1 parte del colorante del ejemplo 1 y 20

partes de monohidrato de ácido sulfúrico se almacena durante 1 1/2 hora a 0°-5°C. Se vierte la mezcla sobre una solución de cloruro de sodio a 0°C, y el precipitado sólido se separa por filtración, se lava con una solución acuosa de cloruro de sodio y se seca.

5

El análisis muestra que el producto consiste esencialmente en la sal disódica de 3:7-di(sulfofenil)-2:6-dioxo-2:6-dihidrobenczo $\overline{1:2-b:4:5-b^1}$ difurano.

El producto resultante tiñe materiales textiles de lana y poliamida sintética a partir de un baño de teñido acuoso en brillantes tonalidades anaranjadas.

10

Ejemplo 8

Una mezcla de 3,6 partes de 2:5-diclorohidroquinona, y 6,0 partes de ácido mandélico se agita durante 2 horas a 210°-220°C. Se enfría la mezcla a 120°C, se agregan 25 partes de tolueno, se enfría adicionalmente la mezcla a 30°C y se agrega acetona hasta que se obtiene una solución del producto. La solución se filtra, se evapora el filtrado hasta sequedad en vacío, y el sólido resultante cristaliza a partir de metanol.

15

El análisis muestra que el producto consiste en una mezcla de 3:7-difenil-2:6-dioxo-2:6-dihidrobenczo $\overline{1:2-b:4:5-b^1}$ difurano, 4:8-dicloro-3:7-difenil-2:6-dioxo-2:6-dihidrobenczo $\overline{1:2-b:4:5-b^1}$ difurano y 4- ó 8-cloro-3:7-difenil-2:6-dioxo-2:6-2:6-dihidrobenczo $\overline{1:2-b:4:5-b^1}$ difurano. Este se disuelve en cloroformo para dar una solución color naranja que tiene λ_{\max} de 460 m.n.

20

25

Ejemplo 9

Una mezcla de 2,45 partes de cloranil, 4 partes de ácido fenilacético, 0,5 parte de cloruro de cinc y 25 partes de triclorobenceno se agita durante 1 3/4 horas a 190°-200°C. Se enfría

30

la mezcla a 20°C, se separa por filtración el sólido, se lava con éter de petróleo liviano y se seca. El producto es el mismo que el producido mediante el procedimiento del ejemplo 5 y, si es necesario, puede purificarse de manera similar.

5 Ejemplo 10

Una parte del colorante del ejemplo 1 se agrega gradualmente a 35 partes de ácido clorosulfónico a 0°-5°C, y luego se agita la mezcla durante 30 minutos a 20°C. Se vierte la mezcla sobre 200 partes de hielo, y el 3:7-di(p-clorosulfonilfenil)-2:6-dioxo-2:6-dihidrobenczo/1:2-b;4:5-b¹/ difurano precipitado se separa por filtración, se lava con agua helada y se seca.

10 Ejemplo 11

Se agregan 1,1 parte del producto del ejemplo 10 a 15 partes de anilina a 0°-5°C, y se agita la mezcla durante 30 minutos. Se vierte la mezcla sobre una solución acuosa diluída de ácido clorhídrico y luego se separa por filtración el sólido precipitado, se lava con agua y se seca. La cristalización a partir de piridina proporciona 3:7-di(p-N-anilinosulfonilfenil)-2:6-dioxo-2:6-dihidrobenczo/1:2-b; 4:5-b¹/ difurano.

15 Ejemplo 12

Una mezcla de 1,1 parte de benzoquinona, 4,4 partes de ácido alfa-clorofenilacético y 25 partes de triclorobenceno se agita en ebullición durante 7 horas. Se enfría la mezcla y el precipitado sólido se separa por filtración. La cristalización a partir de tolueno proporciona el colorante del ejemplo 1.

20 Ejemplo 13

Una mezcla de 4,9 partes de cloranil, 10,86 partes de ácido 4-nitrofenilacético, 2 partes de cloruro de cinc y 50 partes de triclorobenceno se agita en ebullición durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno. Se enfría la mezcla y el sólido precipita-

do se separa por filtración, se lava sucesivamente con cloroben-
ceno, metanol, agua y acetona, y finalmente se seca.

El análisis demostró que el producto era 4:8-dicloro-3:7-
di(p-nitrofenil)-2:6-dioxo-2:6-dihidrobenczo/1:2-b; 4:5-b¹/1 di-
5 furano.

Este producto puede utilizarse como pigmento en pinturas,
triturando el producto en un medio de pintura con base solvente
que contiene dióxido de titanio. Cuando el producto resultante es
recubierto sobre una superficie y luego secado se obtiene una pe-
10 lícula de pintura amarilla que tiene excelente firmeza a la luz.

Ejemplo 14

Una mezcla de 4,25 partes de bromanil, 8,0 partes de ácido
fenilacético y 25 partes de triclorobenceno se agita durante 1 ho-
ra bajo ebullición. Se enfría la mezcla, se separa por filtración
15 el sólido precipitado, se lava con clorobenceno y luego con eta-
nol, y finalmente se seca. El análisis demostró que el producto
era 4:8-dibromo-3:7-difenil-2:6-dioxo-2:6-dihidrobenczo / 1:2-b;
4:5-b¹/1 difurano.

Una parte de este producto se tritura en una solución de
20 5 partes de etil hidroxietil celulosa de baja viscosidad en una
mezcla de 5 partes de isopropanol y 89 partes de una fracción de
petróleo alifático que hierve a 100°C a 120°C. La tinta resultan-
te se imprime sobre papel y luego se seca el papel. El papel im-
preso se coloca en contacto con un material textil de poliéster
25 tejido y se transfiere la impresión efectuada por calentamiento
de los dos materiales mientras están en contacto en una prensa
de impresión de transferencia en vacío durante 30 segundos a
220°C con un vacío aplicado de 680 mm de mercurio.

Se obtiene un fuerte tinte de color amarillo brillante
30 que tiene buena firmeza a la luz y a los tratamientos en húmedo.

El producto de este ejemplo puede utilizarse también para la coloración en masa de poliéster aromático revolviendo una parte del producto con 100 partes de tereftalato de polietileno en forma de escamas, y luego mezclando la mezcla resultante y te-
5 jiéndola en filamentos en equipos convencionales. Los filamentos de color amarillo brillante resultantes tienen buena firmeza a la luz y a los tratamientos en húmedo y en calor seco.

Puede aplicarse también una dispersión acuosa del producto a una unión de poliéster/algodón mediante técnicas de impre-
10 sión convencionales, fijándose a continuación el colorante mediante vapor durante 6 minutos en vapor supercalentado a 180°C. Se elimina luego cualquier colorante no fijado de la superficie del material textil mediante un enjuague en una solución acuosa al
15 0,6% de hidróxido de sodio a 80°C. Se obtiene un tinte de amarillo brillante y hay una excelente reserva en las porciones no impresas blancas.

Ejemplo 15

Una mezcla de 4,24 partes de bromanil, 4,98 partes de ácido p-metoxifenilacético y 25 partes de triclorobenceno se agita
20 durante 45 minutos en ebullición. Se enfría la mezcla, se agregan 25 partes de etanol, y el precipitado sólido se separa por filtración, se lava con etanol y se seca. Se obtiene 4:8-dibromo-
3:7-di(p-metoxifenil)-2:6-dioxo-2:6-dihidrobenczo/1:2-b; 4:5-b¹/
difurano en forma de agujas rojas con reflejos verdes. El produc-
25 to se disuelve en cloroformo para dar una solución rojo brillante con λ_{\max} 532 m.n.

Cuando se dispersa en un medio acuoso el producto tiñe materiales textiles de poliéster aromático en brillantes tonalidades rojas.

30 Ejemplos 16 a 24

En lugar de las 4,98 partes de ácido p-metoxifenilacético usado en el ejemplo 15 se usan cantidades equivalentes de los ácidos arilacéticos indicados en la tabla siguiente. Los tiempos de reacción desde 45 minutos a 6 horas se usan para asegurar que la reacción quede completa.

<u>Ejemplo</u>	<u>Acido Arilacético</u>	<u>Color del Producto</u>
16	3,4-dimetoxifenilo	rojo
17	4-tolilo	amarillo
18	4-(4'-metoxifenil)fenilo	rojo-azulado
10 19	4-iodofenilo	amarillo
20	4-clorofenilo	amarillo
21	3,4,5-triclorofenilo	amarillo
22	alfa-naftilo	escarlata
23	3-nitrofenilo	amarillo
15 24	3-etoxicarbonilfenilo	amarillo

Ejemplo 25

Una mezcla de 4,24 partes de bromanil, 9,4 partes de etil 4-N,N-dietilaminofenilacetato y 10 partes de triclorobenceno se agitan y calientan a 185-190°C durante 2 horas. Después de enfriar la mezcla, se elimina el solvente por destilación en vapor y el residuo cristaliza desde tolueno para dar un producto que es esencialmente 4,8-dibromo-3,7-di-(p-N,N-dietilaminofenil)-2,6-dioxo-2,6-dihidrobenczo/1:2-b; 4:5-b¹/ difurano. Cuando se disuelve en piridina se obtiene una solución de un color turquesa verdoso brillante que tiene λ_{max} 726 nm y un coeficiente de extinción molecular de 69.000.

Cuando se aplica a un material textil de poliéster aromático a partir de una dispersión acuosa los colorantes proporcionan una tonalidad turquesa verdosa brillante que tiene propiedades de formación moderadas.

Ejemplo 26

5 Cuando las 9,4 partes de etil 4-N,N-dietilaminofenilaceta-
to usadas en el ejemplo 25 se reemplazan por 9 partes de mande-
lato de etilo, se obtiene un producto idéntico al producido en
el ejemplo 14.

Ejemplo 27

10 2,5 partes del producto del ejemplo 13 se trituran en
1.000 partes de acetato de etilo hasta que se obtiene una fina
dispersión, luego se hidrogena la dispersión a 20°C usando 1,5
partes de un catalizador de paladio sobre carbón. La solución ca-
si incolora así obtenida se filtra a partir del catalizador y
el filtrado (que tiende a tornarse azul al aire) se evapora para
dar un producto azul pálido que consiste esencialmente en 4,8-
dicloro-3,7-di(p-aminofenil)-2,6-dioxo-2,3,6,7-tetrahidrobenzo
15 $\overline{1:2-b; 4:5-b^1}$ difurano. Este material se agita a 100°C con
50 partes de ácido acético y 5 partes de peróxido de hidrógeno
(100 volumen:30% p/p) durante una hora. El 4,8-dicloro-3,7-di-
(p-aminofenil)-2,6-dioxo-2,6-dihidrobenzo/ $\overline{1:2-b; 4:5-b^1}$ difu-
rano precipitado, se separa por filtración, se lava con metanol
20 y se seca. El producto es levemente soluble en muchos solventes
orgánicos; en dimetilformamida proporciona una solución azul que
tiene λ_{max} 690 m μ . El espectro de masa y los espectros infra-
rojos están completamente de acuerdo con la estructura anterior.

25 Cuando se aplica a un material textil de poliéster aro-
mático a partir de una dispersión acuosa el colorante proporcio-
na una tonalidad azul con propiedades de formación moderada y
que tiene una firmeza a la luz de 4-5.

Ejemplo 28

30 Una parte del colorante del ejemplo 27, 20 partes de áci-
do acético, 20 partes de anhídrido acético y 0,5 partes de áci-

do sulfúrico se agitan y calientan a 100°C durante 1 hora. Después de enfriar la mezcla a 20°C el 4,8-dicloro-3,7-di(p-acetilaminofenil)-2,6-dioxo-2,6-dihidrobenczo/1:2-b; 4:5-b¹/ difurano de color anaranjado se separa por filtración, se lava sucesivamente con ácido acético, agua y metanol, y se seca. El espectro de masa y el espectro infrarrojo del producto están completamente de acuerdo con la estructura anterior.

Ejemplo 29

Una mezcla de 27 partes de p-fenildiamina, 86 partes de ácido mandélico (o la cantidad equivalente de mandelato de etilo) y 400 partes de monoclorobenceno se agitan y calientan bajo reflujo durante 5 horas mientras se permite que el agua (o etanol) formado en la reacción se separe por destilación. Después de enfriar la mezcla, el 1,4-di(alfa-hidroxifenilacetilamino)-benceno precipitado se separa por filtración, se lava sucesivamente con clorobenceno y metanol, y se seca. El rendimiento es de 88 partes.

5 partes del compuesto intermediario obtenido antes se agregan a 50 partes de ácido sulfúrico al 98% p/p con agitación, y la solución obtenida se agita a 20°C durante 18 horas. La mezcla de reacción se vierte en 500 partes de una mezcla de hielo/agua y el producto precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca para dar 4,5 partes de 3,7-difenil-2,6-dioxo-1,2,3,5,6,7-hexahidrobenczo/1:2-b; 4:5-b¹/ dipirrol.

El espectro de masa de este producto tiene m/e de 340, que está de acuerdo con la estructura anterior, conjuntamente con un m/e de 338 que corresponde a 3,7-difenil-2,6-dioxo-1,2,5,6-tetrahidrobenczo/1:2-b; 4:5-b¹/ dipirrol, aunque se considera que este último compuesto está predominantemente formado en el espectrómetro de masa.

Una mezcla de 4 partes del dipirrol intermediario anterior, 50 partes de anhídrido acético y 1 parte de ácido sulfúrico al 98% p/p se agitan y calientan a reflujo durante 2 horas, durante cuyo tiempo surge de la solución un producto de color amarillo-pardo. Después de enfriar la mezcla, el producto se separa por filtración, se lava sucesivamente con ácido acético y éter dietílico, y se seca para dar 2,8 partes de N,N'-diacetil-3,7-difenil-2,6-dioxo-1,2,5,6-tetrahidrobenzo/1:2-b; 4:5-b¹ dipirrol en forma de cristales anaranjados-pardo, p.f. 303°C.

El producto se disuelve en tolueno para dar una solución de color naranja que tiene λ_{max} 470, y un coeficiente de extinción molecular ϵ_{max} 42.800. El espectro de masa, r.m.n. y el espectro infrarrojo están completamente de acuerdo con la estructura anterior.

Quando se aplica a un material textil de poliéster aromático a partir de un medio de dispersión acuosa el colorante proporciona una tonalidad anaranjado brillante de alta firmeza a la luz.

Ejemplo 30

Una mezcla de 5 partes de 3,7-difenil-2,6-dioxo-1,2,3,5,6,7-hexahidrobenzo/1:2-b; 4:5-b¹ dipirrol, preparada tal como se describe en el ejemplo 29, 50 partes de anhídrido n-butírico y 1 parte de ácido sulfúrico al 98% p/p se agitan y calientan bajo reflujo durante 4 horas. Después de enfriar la mezcla, el producto precipitado se separa por filtración, se lava con etanol y se seca para dar N,N'-di-n-butiril-3,7-difenil-2,6-dioxo-1,2,5,6-tetrahidrobenzo/1:2-b; 4:5-b¹ dipirrol en forma de cristales anaranjados, p.f. 244-245°C.

Quando se aplica a un material textil de poliéster aromático a partir de un medio de dispersión acuosa el colorante pro-

porciona una brillante tonalidad anaranjada de alta firmeza a la luz.

Ejemplo 31

Una mezcla de 5 partes de 3,7-difenil-2,6-dioxo-1,2,3,5,-
5 6,7-hexahidrobenczo/1:2-b; 4:5-b¹/ dipirrol, preparado tal como se describe en el ejemplo 29, 50 partes de piridina y 8 partes de cloruro de isobutirilo se calientan bajo reflujo durante 2 horas. Después de enfriamiento, la mezcla de reacción se vierte en ácido clorhídrico diluído enfriado con hielo y el producto
10 precipitado se separa por filtración, se lava con etanol y se recristaliza a partir de ácido acético para dar cristales anaranjados de N,N'-di-isobutiril-3,7-difenil-2,6-dioxo-1,2,5,6-tetra-
hidrobenczo/1:2-b; 4:5-b¹/ dipirrol que tiene p.f. 270-271°C. Este producto se disuelve en tolueno para dar una solución de
15 color naranja que tiene λ_{\max} 474 y un coeficiente de extinción molecular ϵ_{\max} 36.000. El espectro de masa y espectro de r.m.n. están completamente de acuerdo con la estructura anterior.

Cuando se aplica a un material textil de poliéster aromá-
tico a partir de un medio de dispersión acuoso el colorante pro-
20 porciona una brillante tonalidad anaranjada de alta firmeza a la luz.

El colorante de este ejemplo puede usarse también para la
coloración en masa de poliéster aromático mediante el método des-
cripto en el ejemplo 14. Los filamentos de brillante color naran-
25 ja resultantes tienen buena firmeza a la luz.

Ejemplos 32 a 36

En lugar de las 8 partes de cloruro isobutirilo usadas en
el ejemplo 31 se usan cantidades equivalentes de los cloruros de
ácido indicados en la tabla siguiente para proporcionar coloran-
30 tes similares que tienen los colores indicados en la columna fi-

nal de la tabla:

	<u>Ejemplo</u>	<u>Cloruro ácido</u>	<u>Color del Producto</u>
	32	cloruro de benzoilo	anaranjado
	33	cloruro de p-toluen-	"
5		sulfonilo	
	34	cloruro de metilsulfonilo	"
	35	cloruro de fenilacetilo	"
	36	cloruro de cloroacetilo	"

Ejemplo 37

10 Una mezcla de 1,4 partes de N,N'-dimetil-p-fenilendiamina, 6,3 partes de cloruro de alfa-acetoxifenilacetilo, 2,5 partes de acetato de sodio y 50 partes de monoclorobenceno se agitan y calientan bajo reflujo durante 19 horas. Después de enfriamiento, la mezcla de reacción se filtra, se evapora el filtrado en vacío a
 15 pequeño volumen y se diluye con éter de petróleo (p.e. 80-100°C) para precipitar el producto de reacción. La mezcla se deja reposar durante una noche y el producto intermedio precipitado se separa por filtración y se lava sucesivamente con agua y metanol para dar 1,4-di(alfa-acetoxi-N-metilfenilacetilamino)benceno,
 20 p.f. 185°C.

Una mezcla de 1,8 partes del producto intermedio anterior y 10 partes de ácido polifosfórico se agitan y calientan a 140°C durante 8 horas. Se enfría la mezcla de reacción se vierte en agua y el N,N'-dimetil-3,7-difenil-2,6-dioxo-1,2,3,5,6,7-hexahidrobenzo/1:2-b; 4:5-b¹/dipirrol precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Este producto intermedio tiene p.f. de 180-183°C.

Una mezcla de 1,4 partes del producto de dipirrol intermedio, 10 partes de etanol, 10 partes de agua, 1 parte de solución de hidróxido de sodio (70° Tw) y 3 partes de persulfato de
 30

potasio se agitan y calientan bajo reflujo durante 2 horas. Después de enfriar la mezcla, la suspensión de color amarillo-pardo se vierte en ácido clorhídrico diluído y el producto precipitado se separa por filtración y se recrystaliza a partir de etanol mediante extracción con Soxhlet. El N,N'-dimetil-3,7-difenil-2,6-dioxo-1,2,5,6-tetrahidrobenzo[1:2-b; 4:5-b¹] dipirrol así obtenido es soluble en tolueno y da una solución anaranjada que tiene λ_{\max} 460, y tiene un coeficiente de extinción molecular ψ_{\max} 23.200. La r.m.n. y el espectro de masa (m/e 366) apoyan completamente la estructura anterior.

Quando se dispersa en un medio acuoso el colorante tiñe materiales textiles de poliéster aromático en tonalidades de color amarillo-pardo que tienen excelente firmeza a la luz.

En lugar de la N,N'-dimetil-p-fenilendiamina usada en este ejemplo pueden utilizarse cantidades equivalentes de N,N'-di-n-etil, N,N'-di-n-butilo o N,N'-di-sec-butyl-p-fenilendiamina cuando se obtienen productos análogos que tienen propiedades similares cuando se aplican a materiales textiles de poliéster aromático.

20 Ejemplo 38

Una parte del colorante del ejemplo 29 se agrega en partes a 10 partes de ácido sulfúrico al 100% a 0 a 5°C. Cuando se completa la adición se deja elevar la temperatura a 20°C y se agita la mezcla a 20°C durante 1 hora. La mezcla de reacción se vierte luego en una mezcla de 20% de salmuera y hielo y el producto precipitado se separa por filtración, se lava con 10% de salmuera y se seca para proporcionar un derivado de ácido disulfónico del producto del ejemplo 29.

El producto así obtenido cuando se aplica a material textil de poliamida a partir de un baño de teñido acuoso proporcio-

na una tonalidad anaranjada.

Ejemplo 39

Una mezcla de 2,94 partes de 2,5-dimetil-3,6-dibromobenzo-
quinona, 4,08 partes de ácido fenilacético y 50 partes de tricloro-
5 robenceno se agita y calienta a 190-200°C durante 3 horas en una
atmósfera de nitrógeno mientras se permite que el agua formada
se separe por destilación. Después de enfriar, la mezcla de reac-
ción se tamiza a partir del material insoluble y el filtrado se
destila al vapor para eliminar el solvente. El producto residual
10 se recoge en acetato de etilo, se evapora el extracto hasta se-
quedad y el residuo se cristaliza a partir de etanol para dar
4,8-dimetil-3,7-difenil-2,6-dioxo-2,6-dihidrobenceno/1:2-b;4:5-b¹/
difurano en forma de cristales amarillos, p.f. 270°C.

El colorante se disuelve en tolueno para dar una solución
15 de color amarillo brillante que tiene λ_{\max} 428, y tiene un coefi-
ciente de extinción molecular de 37.000.

Cuando se dispersa en un medio acuoso el colorante tiñe
materiales textiles de poliéster aromático en brillantes tonali-
dades amarillas que tienen excelente firmeza a la luz.

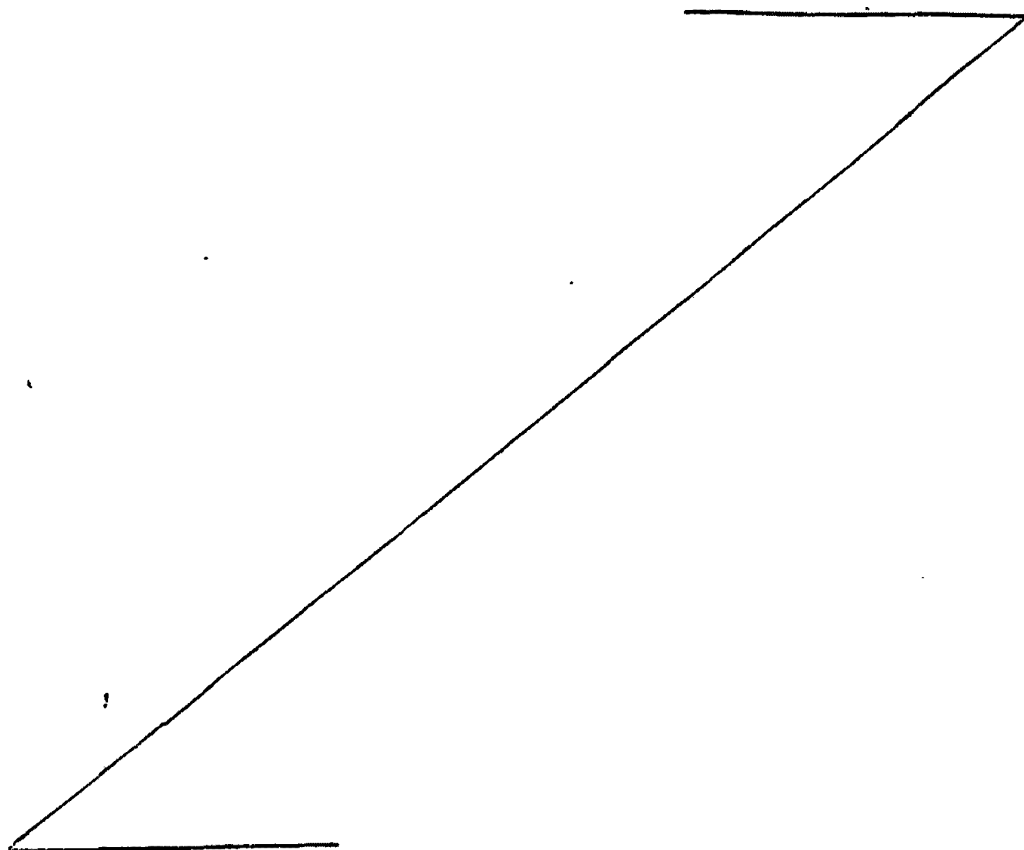
20 Cualquier colorante no fijado presente en la superficie
de material textil cuando el material es eliminado del baño de
teñido se elimina fácilmente por tratamiento de la tela en solu-
ción acuosa diluída de hidróxido de sodio a 80°C.

Ejemplo 40

25 Una mezcla de 2,76 partes de 2,5-dimetilhidroquinona, 7,6
partes de ácido mandélico y 170 partes de ácido sulfúrico al 85%
p/p se agitan a 20°C durante 20 horas y se vierte la solución en
una mezcla de agua/hielo. El 4,8-dimetil-3,7-difenil-2,6-dioxo-
2,3,6,7-tetrahidrobenceno/1:2-b; 4:5-b¹/
difurano se separa por
30 filtración, se lava libre de ácido con agua y se seca. El inter-

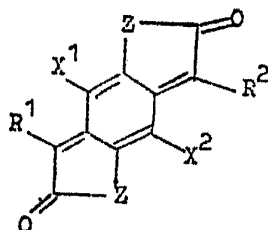
mediario así obtenido se agrega a una solución de 2 partes de persulfato de potasio en 50 partes de agua y 25 partes de solución de carbonato de sodio 2N, y se calienta la mezcla a 60°C durante 15 minutos. La solución obtenida se vierte en un exceso de ácido clorhídrico diluido y el colorante precipitado se recoge y se recristaliza a partir de etanol. El producto así obtenido es idéntico al obtenido en el ejemplo 39.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



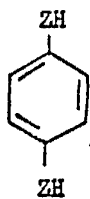
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar colorantes que contienen un sistema cromofórico de fórmula:



5 en la que cada Z es oxígeno o -NY en donde Y es un radical hidrocarburo opcionalmente sustituido o un radical acilo; R¹ y R² representan independientemente un radical naftilo, un radical fenilo insustituido o un radical fenilo sustituido por al menos uno de los siguientes sutituyentes: nitro, halógeno,
10 alquilo inferior, alcoxi inferior, fenilo, alcoxi (inferior) fenilo, fenoxi, ciano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, carbamoilo opcionalmente sustituido, ácido sulfónico, cloro
15 ruro de sulfonilo, éster de ácido sulfónico, sulfamoilo opcionalmente sustituido, mercapto, alquiltio inferior, feniltio, amino primario, secundario, terciario o cuaternario, acilamino, ácido fosfónico, éster de ácido fosfónico, alquilsulfonilo inferior, fenilsulfonilo, aldehiso, axo y grupos aciloxi de fórmula
20 -O.CO.T en donde T es un grupo alquilo con al menos dos átomos de carbono, un grupo fenilo sustituido, un grupo alcoxi inferior o un grupo fenoxi; y X¹ y X² representan independientemente un átomo de hidrógeno, cloro, bromo, ciano, alquilo inferior, alcoxi inferior, carbamoilo opcionalmente sustituido, ácido carboxílico o éster de ácido carboxílico; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula:

me



Formula I



Formula II

en la que Z se define como anteriormente, y que está opcional-
mente sustituido por uno o más átomos de halógeno, con un ácido
arilacético o un éster derivado del mismo o un ácido alfa-haló-
geno- o alfa-hidroxiaril-acético o un éster derivado del mismo,
5 a condición de que cuando se parte del compuesto de fórmula I,
como mínimo uno de los dos reactantes está sustituido por haló-
geno o hidroxí.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
10 caracterizado porque el material de partida tiene la fórmula I,
y el producto de reacción inicial se trata de un agente oxidan-
te.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2
2, caracterizado porque la reacción se efectua calentando los
15 dos reactantes entre sí en presencia de un líquido orgánico
inerte.

4.- Procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se
efectua en presencia de un ácido o de un agente ácido-

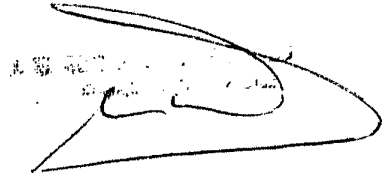
20 5.- Procedimiento para preparar colorantes
que contienen un sistema cromofórico, tal y como queda sustan-
cialmente descrito en la presente Memoria.

M/E

Esta Memoria consta de 31 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

27 FEB. 1978
Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to be a cursive 'D' or similar character, written over a faint, illegible stamp.

me