

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO	10	A 1
21	471713		
22	FECHA DE PRESENTACION		
	14-7-78		

(Case 1-11245/-)

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	37	PAIS
	31	NUMERO			
		77773			
			15 Julio 1.977		
					Luxemburgo

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			E 09 B		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE TINA"

71	SOLICITANTE (S)
	CIBA-GEIGY AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Athanassios Tzikas

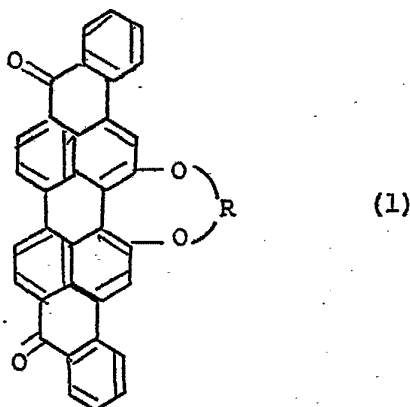
73	TITULAR (ES)
	CIBA-GEIGY AG

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCION

Este invento se refiere a un procedimiento para la síntesis de colorantes de tina de la fórmula

5.



10.

en la que

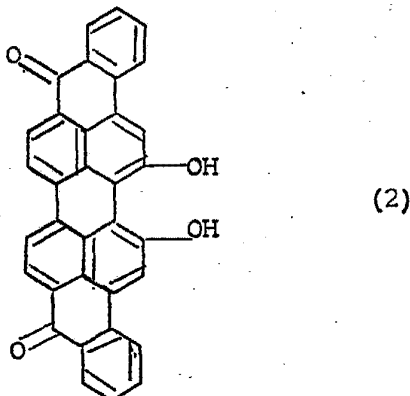
15.

R es un radical alquilénico con 1 a 6 átomos de carbono, que puede estar substituido por halógeno, por hidroxilo o por fenilo, un radical alquenilénico con 1 a 6 átomos de carbono o un radical fenilénico, además de que el radical R forma de 1 a 3 eslabones cíclicos entre los dos átomos de oxígeno,

20.

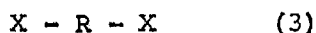
caracterizado por hacerse reaccionar entre sí a temperatura elevada el compuesto de la fórmula

25.



en disolventes dipolares apróticos del grupo constituido por el sulfolano, la N-metil-2-pirrolidona, la triamida de ácido hexametilfosfórico, el sulfóxido de dimetilo, la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la dietilacetamida, el acetonitrilo y la tetrametilurea, con compuestos de la fórmula

5.



en la que

X es halógeno y

10.

R tiene el mismo significado que se ha indicado en la fórmula (1),

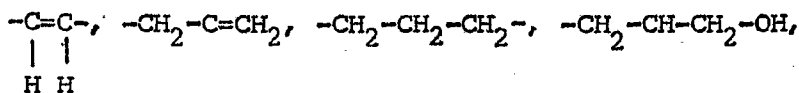
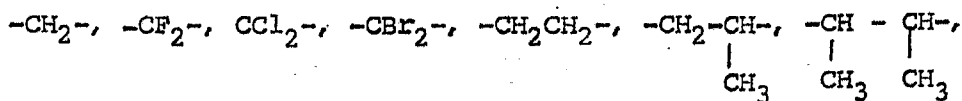
en presencia de sustancias de acción alcalina.

Los radicales alquilénicos R pueden ser lineales o ramificados. En el caso de que R esté sustituido por halógeno, entran en cuenta como tal el flúor, el cloro y el bromo. De preferencia R es el radical etilénico.

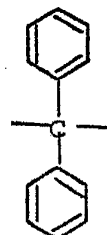
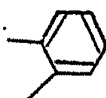
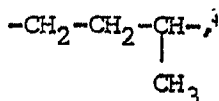
15.

Como ejemplos de R cabe citar:

20.



25.



En concepto de átomos de halógeno X en los compuestos de la fórmula (3) entran en cuenta flúor, cloro y bromo.

- El compuesto de partida de la fórmula (2),
5. la dihidroxiviolantrona, es conocido. Los compuestos de la fórmula (3) en que R tiene, por ejemplo, los significados que se han indicado antes, son asimismo conocidos; como ejemplos cabe citar: el diclorometano, el triclorometano, el tetraclorometano, el 1,1-dicloro-
10. etano, el 1,2-dicloroetano, el 1,1,2-tricloroetano, el 1,2-dicloroetileno, el 1,1-, 1,2-, 1,3- y 2,2-dicloro-
15. propano, el 1,2,3-tricloropropano, el 1,3-dicloro-1-propeno, el 2,3-dicloro-1-propeno, el 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2- y 2,3-diclorobutano, el 3,4-dicloro-1-buteno, el 2,2-dicloroetanol, el 2,3-dicloro-1-propanol, el 1,3-dicloro-2-propanol, el dibromometano, el clorobromometano, el tribromometano, el tetrabromometano, el diclorodibromometano, el triclorobromometano, el 1,1-dibromoetano, el 1,2-dibromoetano, el 1,1-, 1,2-
20. y 1,3-dibromopropano, el 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2- y 2,3-dibromobutano, el 1,2-dibromoetanol, el 2,2-dibromo-
25. etanol, el 1,3-dibromo-2-propanol, el 2,3-dibromo-1-propanol, el 1,3-dibromo-2-butanol, el 2,3-dibromo-1-butanol, el 3,4-dibromo-1-butanol, el difluorometano, el trifluorometano, el tetrafluorometano, el trifluoroclorometano, el diclorodifluorometano, el clorotrifluorometano, el diclorofluorometano, el

clorodifluorometano, el trifluorobromometano, el difluoroclorobromometano, el 1,1-difluoroetano, el pentafluoroetano, el hexafluoroetano, el tetracloro-1,2-difluoroetano, el 1,2-dicloro-1,1-difluoroetano, 5. el tetrafluoroetileno, el α,α -diclorodifenilmetano, el 1,2-dicloro-1,2-difeniletano, el 1,2-dibromo-1,2-difeniletano, el benzalcloruro, el benzalbromuro, el 1,2-diclorobenceno, el 1,3-diclorobenceno, el 1,2-dibromobenceno y el 1,3-dibromobenceno.

10. De preferencia se emplean como disolventes dipolares apróticos el sulfolano, la N-metil-2-pirrolidona o la triamida de ácido hexametilfosfórico.

15. En calidad de sustancias de acción alcalina cabe señalar: el hidróxido sódico, el hidróxido potásico, el carbonato sódico, el carbonato potásico, el acetato sódico, el acetato potásico, el hidrocarbonato potásico, el formiato potásico, el propionato potásico, el fosfato potásico, etc.

20. De preferencia se emplean como sustancias de acción alcalina el carbonato sódico, el carbonato potásico o el acetato sódico.

25. Para lograr tiempos de reacción más breves, la reacción de este invento se realiza a temperatura elevada, es decir, por encima de la temperatura del ambiente. De preferencia la reacción se efectúa a temperaturas entre 100 y 200° C.

La reacción se desarrolla de manera ya de sí conocida en reactores cerrados, en reflujo y similares, o, si es preciso, bajo presión en una autoclave. La elaboración final del producto de la reacción se realiza igualmente de manera ya conocida.

De preferencia se emplea como compuesto de la fórmula (3) el cloruro de etileno.

Los colorantes de tina de la fórmula (1) tienen matices azules (azulmarinos), aunque en el caso de ser R un radical metilénico, o respectivamente un radical metilénico substituído, se originan matices rojizos, y en el caso de tener R tres eslabones cíclicos (por ejemplo, propileno, metilpropileno) se originan matices verdosos. Los colorantes tienen muy buen poder de estructuración y prensión y las tinciones obtenidas con ellos se distinguen por buenas propiedades de solidez.

El colorante de tina preferido de la fórmula (1) sintetizado según este invento, en el que R es etileno, manifiesta como tonalidad un azulmarino puro y homogéneo. Se distingue asimismo por buen poder de estructuración y prensión y sobre todo por la excelente resistencia a las gotas de agua de las tinciones obtenidas con él.

El procedimiento de este invento se distingue, respecto al estado de la técnica (BIOS 987, 70, patentes norteamericanas 1.531.261, 1.761.624, 1.950.366, 2.218.663, 2.318.266, 2.662.892 y 3.036.095), en que permite tiempos de reacción más breves, empleo de ins-

talaciones más sencillas y temperaturas de reacción más bajas.

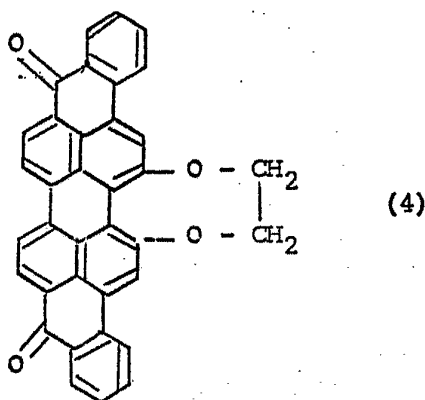
5. El procedimiento de este invento, realizado con dihidroxiviolantrona y cloruro de etileno como sustancias de partida, constituye la realización técnica más sencilla y más barata del colorante de tina preferido de la fórmula (1) (C.I. Vat Blue 16).

En los ejemplos de realización que siguen, las partes significan partes en peso.

10.

Ejemplo 1

15.



20.

25.

Se suspende con 150 partes de sulfolano una mezcla de 20 partes de dihidroxiviolantrona y 20 partes de carbonato potásico. Se añaden a la suspensión 20 partes de cloruro de etileno y se calienta la mezcla reaccional obtenida. Durante una hora se mantiene la temperatura a 130° C y luego se la aumenta hasta 150-155° C y se agita durante 5 horas. A continuación se deja enfriar la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente, se la filtra y se lava con sulfolano el

producto obtenido. Se suspende en agua el producto, se le lava neutramente y se le seca a 100° C.

Rendimiento: 20 partes = 94,9 % de la teoría.

Análisis: Cl \approx 0,3 %.

5. Si en lugar de cloruro de etileno se usa el bromuro de etileno como materia de partida, se obtiene un colorante de tina que es prácticamente idéntico al colorante de tina de este ejemplo.

10. Si en lugar del sulfolano se emplea como disolvente el sulfóxido de dimetilo, la dimetilformamida, dimetilacetamida, dietilacetamida, el acetonitrilo o la tetrametilurea en cantidad correspondiente y se efectúa la reacción de manera análoga a la de este ejemplo o, si es preciso, bajo presión en autoclave, se obtiene el mismo colorante de tina, igualmente con buenos rendimientos.
- 15.

Ejemplo 2

20. Se suspenden en 150 partes de N-metil-2-pirrolidona 20 partes de dihidroxiviolantrona y 20 partes de carbonato potásico. Se añaden 20 partes de cloruro de etileno y luego se calienta la mezcla y se la mantiene durante una hora a 130° C. A continuación se aumenta la temperatura hasta 145-150° C y se agita la mezcla a esta temperatura durante 5 horas. Se
25. deja enfriar la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente, se la filtra y se lava el residuo con

N-metil-2-pirrolidona. Se suspende en agua el producto obtenido, se le lava neutramente y se le seca a 100° C.

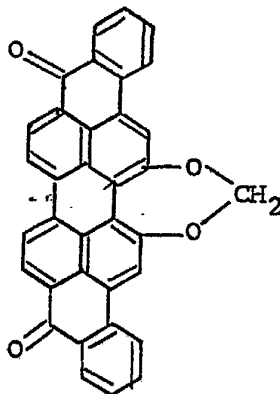
Rendimiento: 19,8 partes = 94,5 % de la teoría.

Análisis: Cl \leq 0,3 %.

5. El colorante de tina obtenido es idéntico al del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

10.



(5)

15.

Se suspenden en 100 partes de N-metil-2-pirrolidona 15 partes de dihidroxiviolantrona y 15 partes de carbonato potásico. Se añaden luego 15 partes de bromuro de metileno, se calienta la mezcla y se la agita durante 6 horas a 140-145° C. A continuación se la deja enfriar hasta la temperatura del ambiente y se la vierte en agua. El producto precipitado se separa por filtración, se lava neutramente con agua y se seca a 100° C.

20.

25.

Rendimiento: 15,5 partes = 100 % de la teoría.

Análisis: Br \leq 0,3 %.

Ejemplo 4

- Se suspenden en 100 partes de N-metil-2-pirrolidona 15 partes de dihidroxiviolantrona y 15 partes de carbonato sódico. Se añaden luego 15 partes de bromuro de etileno, se calienta la mezcla y se la agita durante 6 horas a 140-145° C. A continuación se la deja enfriar hasta la temperatura del ambiente y se la vierte en agua. El producto precipitado se separa por filtración, se lava neutramente con agua y se seca a 100° C.

Rendimiento: 15 partes.

Análisis: Br \leq 0,3 %.

El colorante de tina obtenido es idéntico al del Ejemplo 1.

15. En lugar de las 15 partes de carbonato sódico pueden emplearse también 15 partes de una mezcla de carbonato sódico y carbonato potásico en la relación cuantitativa de 1:1.

Ejemplo 5

20. Se suspenden en 150 partes de triamida de ácido hexametilfosfórico 20 partes de dihidroxiviolantrona y 20 partes de carbonato potásico. Se añaden 20 partes de cloruro de etileno y luego se calienta la mezcla y se la mantiene durante una hora a 130° C. A continuación se aumenta la temperatura hasta 145-150° C y se agita la mezcla durante 5 horas a esta temperatura.

Se deja enfriar hasta la temperatura del ambiente, se filtra y se lava el residuo con triamida de ácido hexametilfosfórico. El producto resultante se suspende en agua, se lava neutramente y se seca a 100° C. .

5. Rendimiento: 19,8 partes = 94,5 % de la teoría.

Análisis: Cl \leq 0,3 %.

El colorante de tina obtenido es idéntico al del Ejemplo 1.

10.

Ejemplo 6

Se suspenden en 100 partes de sulfolano 15 partes de dihidroxiviolantrona y 15 partes de carbonato potásico. Se añaden 15 partes de bromuro de metileno, se calienta la mezcla y se la agita a 140-145° C durante 6 horas. A continuación se la deja enfriar hasta la temperatura del ambiente y se la vierte en agua. El producto precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca a 100° C.

15.

Rendimiento: 15 partes.

20.

Análisis: Br \leq 0,3 %.

El colorante de tina obtenido es idéntico al del Ejemplo 3.

Ejemplo 7

Se suspenden en 100 partes de N-metil-2-pirrolidona 15 partes de dihidroxiviolantrona y 15

25.

- partes de carbonato sódico. Se añaden 15 partes de bromuro de metileno, se calienta la mezcla y durante 6 horas se la agita a 140-145° C. A continuación se la deja enfriar hasta la temperatura del ambiente y se la vierte en agua. El producto precipitado es separado por filtración, lavado neutramente con agua y secado a 100° C.

Rendimiento: 15,2 partes.

Análisis: Br \leq 0,3 %.

10. El colorante de tina obtenido es idéntico al del Ejemplo 3.

Ejemplo 8

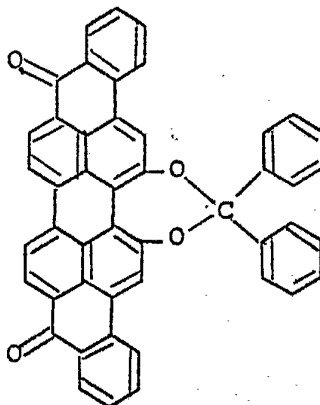
15. Se suspenden en 150 partes de N-metil-2-pirrolidona 20 partes de dihidroxiviolantrona y 20 partes de una mezcla de 10 partes de carbonato sódico y 10 partes de carbonato potásico. Se añaden luego 20 partes de bromuro de metileno, se calienta la mezcla y durante 6 horas se la agita a 140-145° C. A continuación se la deja reaccionar hasta la temperatura del ambiente y se la vierte en agua. El producto precipitado es separado por filtración, lavado neutramente con agua y secado a 100° C.

Rendimiento: 20,7 partes.

25. Análisis: Br \leq 0,3 %.

El colorante de tina obtenido es idéntico al del Ejemplo 3.

Ejemplo 9



5.

(6)

10.

Se suspenden en 200 partes de N-metil-2-pirrolidona 30 partes de dihidroxiviolantrona y 30 partes de carbonato potásico. Se añaden luego 20 partes de diclorodifenilmetano, se calienta la mezcla y durante 6 horas se la agita a 140-145° C. A continuación se la deja enfriar hasta la temperatura del ambiente y se la vierte en agua. El producto precipitado es separado por filtración, lavado neutramente con agua y secado a 100° C.

15.

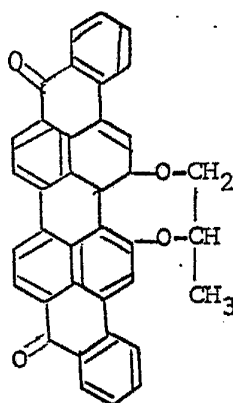
20.

El colorante de tina resultante tiñe el algodón en tonos azulmarinos.

Rendimiento: 36,7 partes = 92 % de la teoría.

Análisis: Cl \leq 0,3 %.

Ejemplo 10



5.

10.

15.

20.

Se suspenden en 100 partes de N-metil-2-pirrolidona 15 partes de dihidroxiviolantrona y 15 partes de carbonato potásico. Se añaden luego 15 partes de 1,2-dibromopropano, se calienta la mezcla y durante 6 horas se la agita a 140-145° C. A continuación se deja enfriar la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente y se la vierte en agua. El producto precipitado es separado por filtración, lavado neutramente con agua y secado a 100° C.

El colorante de tina obtenido tiñe el algodón en tonos azulmarinos.

Rendimiento: 15,8 partes = 98 % de la teoría.

Análisis: Br \leq 0,3 %.

Ejemplo 11

25.

Se suspenden en 100 partes de sulfolano 15 partes de dihidroxiviolantrona y 15 partes de carbonato potásico. Se añaden luego 15 partes de 1,2-dibromopropano, se calienta la mezcla y durante 6 horas

se la agita a 140-145° C. A continuación se deja enfriar la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente y se la vierte en agua. El producto precipitado es separado por filtración, lavado neutramente con agua y secado a 100° C.

5.

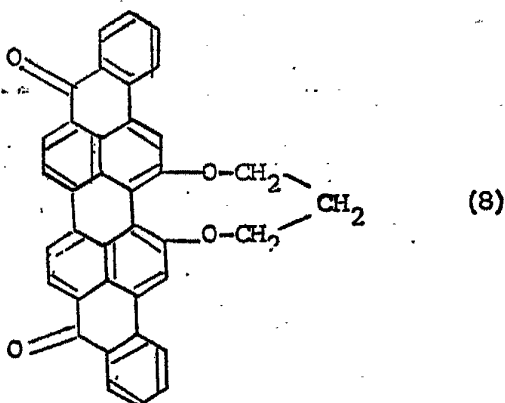
Rendimiento: 15,6 partes = 97 % de la teoría.

Análisis: Br \leq 0,3 %.

El colorante de tina obtenido es idéntico al del Ejemplo 10.

10.

Ejemplo 12



15.

20.

Se suspenden en 150 partes de N-metil-2-pirrolidona 20 partes de dihidroxiviolantrona y 20 partes de carbonato potásico. Se añaden luego 20 partes de 1,3-dibromopropano, se calienta la mezcla y durante 10 horas se la agita dentro de una autoclave a temperatura de 140-145° C y con presión de 5 a 9 bares. A continuación se la deja enfriar hasta la temperatura del ambiente y se la vierte en agua. El producto precipitado es separado por filtración, lavado neutramente con agua y secado a 100° C.

25.

El colorante de tina obtenido tiñe el algodón con tonos verdes azulados.

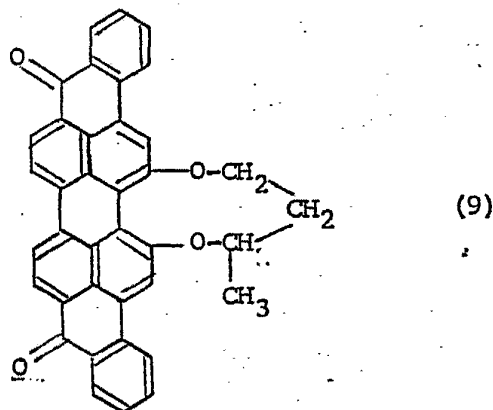
Rendimiento: 22 partes \approx 100 % de la teoría.

Análisis: Br \leq 0,3 %.

5.

Ejemplo 13

10.



15.

Se suspenden en 150 partes de N-metil-2-pirrolidona 20 partes de dihidroxiviolantrona y 20 partes de carbonato potásico. Se añaden luego 20 partes de 1,3-dibromopropano, se calienta la mezcla y durante 6 horas se la agita a temperatura de 140 a 145° C. A continuación se deja enfriar la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente y se la vierte en agua. El producto precipitado es separado por filtración, lavado neutramente con agua y secado a 100° C.

20.

El colorante de tina obtenido tiñe el algodón en tonos verdes azulados.

25.

Rendimiento: 22 partes = 99 % de la teoría.

Análisis: Br \leq 0,3 %.

Formulación tintórea

- Se remueve 1 parte de colorante con 10 volúmenes de lejía de sosa cáustica de 36° Bé y 5 partes de hidrosulfito sódico en 200 partes de agua a temperatura de 50 a 70°. Esta tina generatriz se añade a un baño tintóreo que en 2000 partes de agua contiene 5 volúmenes de lejía de sosa cáustica de 36° Bé y 3,7 partes de hidrosulfito sódico y se introducen a 40° 100 partes de algodón. Al cabo de 10 minutos se agregan 15 partes de cloruro sódico, al cabo de 20 minutos 15 partes más y durante 45 minutos se tiñe a 40°. Luego se exprime el algodón, se le oxida y se le acaba como de costumbre.

Tinción con pigmento

15. Se mezclan 5 partes de colorante con 95 partes de ftalato de dioctilo y se muele la mezcla en un molino de bolas hasta que las partículas del colorante son menores de 3 μ .
20. 0,8 partes de esta pasta de ftalato de dioctilo se mezclan con 13 partes de cloruro de polivinilo, 7 partes de ftalato de dioctilo y 0,1 parte de estearato de cadmio y a continuación se lamina en la calandria de dos rodillos a 140°, durante 5 minutos. Se obtiene un material teñido con buenas propiedades de migración y buena solidez a la luz.

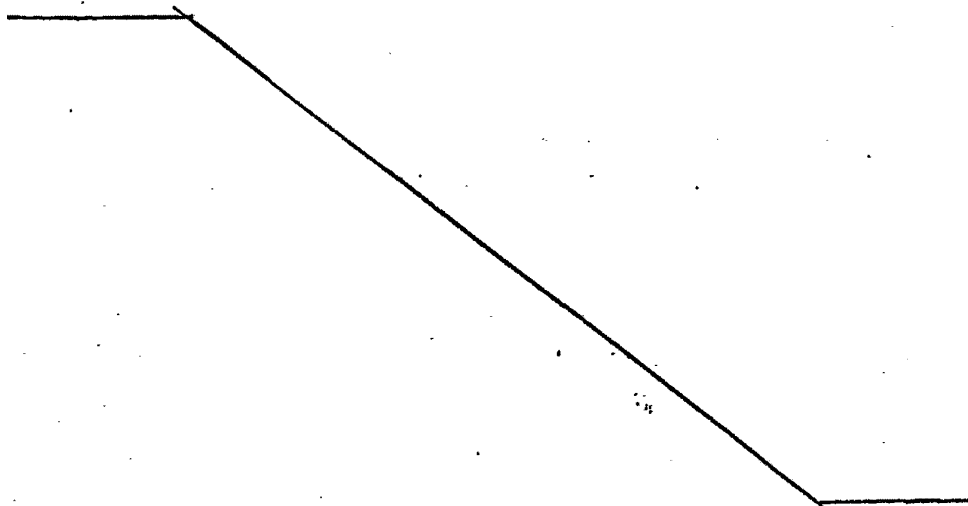
Tinción con laca

En un molino de bolas se muelen durante 48 horas 10 g de dióxido de titanio y 2 g de colorante con una mezcla de 26,4 g de resina alquídica de coco, 5. 24,0 g de resina de melamina-formaldehído (50 % de contenido de materia seca), 8,8 g de éter monometílico de etilenglicol y 28,8 g de xileno.

Si se rocía esta laca sobre una hoja de aluminio, se la somete a un secado previo de 30 minutos a la temperatura del ambiente y luego se la cuece 10. durante 30 minutos a 120°, se obtiene un laqueado que, junto a buena intensidad de color, se distingue por buena resistencia al sobrelaqueado, extraordinaria resistencia a la luz y buena resistencia a la intem- 15. perie.

N O T A

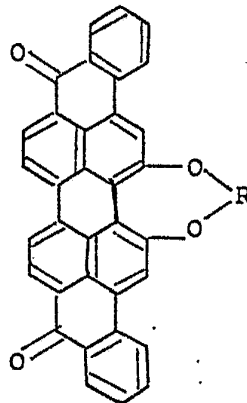
Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina, de la fórmula general

5:



(1)

10.

en la que

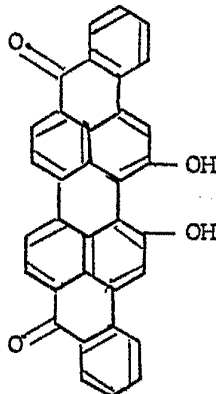
R

es un radical alquilénico con 1 a 6 átomos de carbono, que puede estar substituído por halógeno, por hidroxilo o por fenilo, un radical alquenilénico con 1 a 6 átomos de carbono o un radical fenilénico, además de que el radical R forma de 1 a 3 eslabones cíclicos entre los dos átomos de oxígeno,

15.

caracterizado por hacerse reaccionar entre sí a temperatura elevada el compuesto de la fórmula

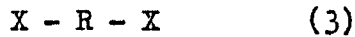
20.



(2)

25.

5. en disolventes dipolares apróticos del grupo constituido por el sulfolano, la N-metil-2-pirrolidona, la triamida de ácido hexametilfosfórico, el sulfóxido de dimetilo, la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la dietilacetamida, el acetonitrilo y la tetrametilurea, con compuestos de la fórmula



en la que

10. X es halógeno y
 R tiene el mismo significado que se indica en la fórmula (1),

en presencia de sustancias de acción alcalina.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización se prefieren, en concepto de disolventes dipolares apróticos el sulfolano, la N-metil-2-pirrolidona o la triamida del ácido hexametilfosfórico.

20. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización se seleccionan en concepto de sustancias de acción alcalina el carbonato sódico, el carbonato potásico o el acetato sódico.

25. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la reacción se efectúa a temperaturas entre 100 y 200°C.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque preferentemente se elige en concepto de compuesto reactivo de la fórmula (3) el cloruro de etileno.

5. 6. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 14 de Julio de 1978

p.a. JAIME ISERN

p. p.



Firmado: JESUS PICAZO