

AÑO 1958

Expediente núm.

240984



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

Giba Société Anonyme, de nacionalidad

suiza domiciliado en Basilea (Suiza),

calle de núm.

por:

«PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES DE LA SERIE BERINONICA».

Nº 6818

Agente Sr. JAIME IVERN MIRALLES

240964



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

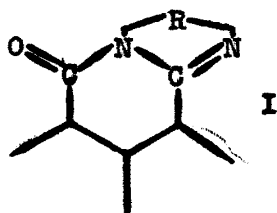
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES DE LA SERIE PERINONICA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliado en BASILEA (Suiza).

= . =

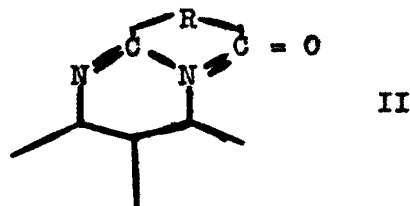
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos perinoncolorantes que contienen, aparte de por lo menos un grupo ácido hidrodisolvente, a lo menos un radical que presenta como mínimo un átomo de halógeno movible.

5. Por perinoncolorantes se entiende compuestos que contienen una de las dos agrupaciones



o

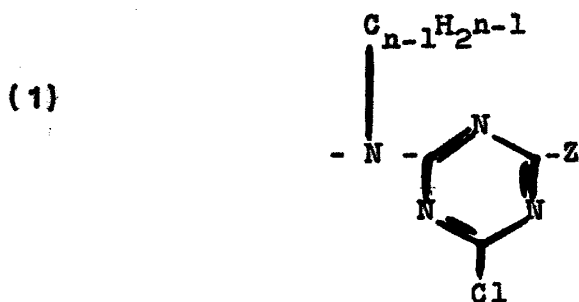




240964

en las que R significa un radical aromático condensado en posición orto o peri. Tales compuestos son obtenidos por condensación de un ácido orto- o peri-dicarboxílico aromático, o de sus derivados funcionales con una orto- o peri-diamina.

5. De interés particular son los colorantes que contienen el grupo de fórmula



en la que significan

n un número entero por valor de a lo sumo 5 y

Z un grupo oxi, eventualmente substituído, un grupo amino, preferentemente substituído, o un átomo de cloro.

10.

Se llega a los nuevos colorantes, transponiendo las

perinonas que contienen a lo menos un grupo amino acilable, con compuestos que contienen a lo menos 2 átomos de halógeno movibles y, substituyendo eventualmente en los compuestos así

15.

obtenidos, átomos de halógeno movibles por otros substituyentes, a cuyo efecto se selecciona las materias de partida de manera que a lo menos un componente presente un grupo ácido hidrodisolvente y a cuyo efecto la materia final aún debe contener, no obstante, a lo menos un átomo de halógeno movi-

20.

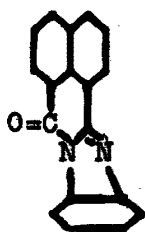
ble.

Como compuestos que contienen a lo menos dos átomos de halógeno movibles, entran en consideración principalmente heteroanillos de seis eslabones con a lo menos dos átomos de

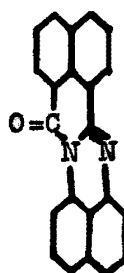


240964

- nitrógeno, por ejemplo dicloro-1,3-diazinas, pero particularmente la tricloro-1,3,5-triazina, llamada cloruro de cianuro. De los compuestos que contienen átomos de halógeno movibles en enlace alifático se cita el cloruro de beta-clorepropionilo.
5. En vez de cloruro de cianuro se puede utilizar también productos de condensación primarios del mismo que presenten 2 átomos de cloro, y en lugar del tercer átomo de cloro un grupo NH_2 o un radical orgánico, por ejemplo el radical de una amina. También se puede partir para la preparación de los
10. colorantes que contienen un átomo único de cloro sustituible, de un colorante que presenta dos átomos de cloro de esta naturaleza, y substituir en tales diclorotriazincolorantes uno de ambos átomos de cloro por transposición con amoníaco, o con un amino- u oxicompuente alifático o aromático.
15. Los compuestos a utilizar como materias de partida deben presentar a lo menos un grupo amino acilable y contienen, preferentemente, un grupo ácido hidrodisolvente, por ejemplo un grupo de ácido carboxílico o de ácido sulfónico. Siempre que no presenten ningún grupo hidrodisolvente, éste debe estar presente en el segundo componente reaccional. Como ya se
20. ha mencionado al principio, las perinenas a utilizar según el procedimiento pueden ser subdivididas en dos grupos principales que son ilustrados por las ilustraciones de las fórmulas I y II. A estos tipos corresponden los siguientes cuerpos fundamentales:
- 25.

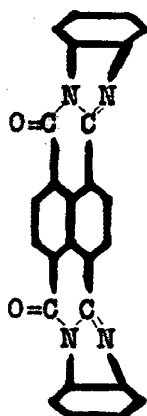


(1)

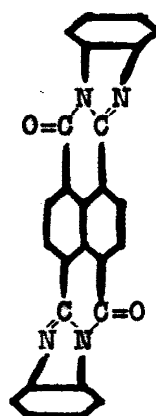


(2)

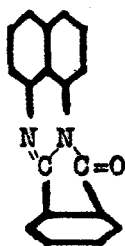
240964



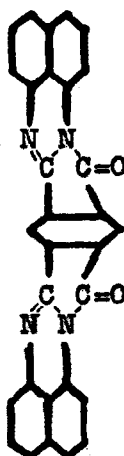
(3)



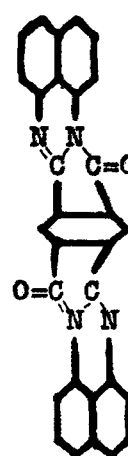
(4)



(5)



(6)



(7)

5. Estos cuerpos fundamentales aún pueden contener condensados ulteriores anillos aromáticos o heterocíclicos. Los cuerpos fundamentales indicados deben presentar un grupo amino acilable. Este puede encontrarse, ya sea directamente en un núcleo aromático, ya sea estar enlazado con el mismo por un puente, por ejemplo por un grupo alquileo, alquilenamino o alquilenoxi. Lo mismo es válido para los grupos hidrodisolventes.

240964



.5.

- Como materias de partida particularmente apropiadas resultan además perinonas que presentan condensado en uno de los anillos bencénicos un grupo amino. Tales compuestos pueden ser obtenidos fácilmente por condensación de un triaminoarilcompuesto que contiene dos grupos amino en posición orto, como vg. 1,2,3- o 1,2,4-triaminobenceno, o ácido 1,2,4-triaminobencensulfónico, con un ácido peridicarboxílico, como por ejemplo ácido naftalin-1,8-dicarboxílico, o por condensación de un ácido nitro- o acilamino-ftálico o ácido naftálico con una peri- u orto-diamina y transformación posterior del grupo nitro o acilamino en el grupo amino. Con la finalidad de la introducción de grupos hidrodisolventes, las amineperinonas pueden ser sulfadas. No obstante, resulta más conveniente, sulfar las nitroperinonas y no reducir el grupo nitro, sino después, en el grupo amino. También las perinonas que contienen grupos carboxilo se muestran como materias de partida convenientes; éstas son obtenidas por condensación de por ejemplo 1 mol de ácido naftalin-1,4,5,8-tetracarboxílico con 1 mol de una orto- o peri-diamina, o por condensación de 1 mol de ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico con 2 moles de un ácido o-diamino-bencenmonocarboxílico.

Además de los grupos mencionados aún pueden estar presentes en la molécula de perinona ulteriores substituyentes, por ejemplo átomos de halógeno, grupos oxi o alcoxi.

25. La transposición de las perinonas con los compuestos que contienen a lo menos 2 átomos de halógeno movibles, tiene lugar, preferentemente, en solución acuosa a temperatura relativamente baja, en presencia de un fijador de ácidos, por ejemplo de un carbonato alcalino, el cual no obstante debe ser desificado de tal manera que el pH de la solución no re-
- 30.



240964

base de 7. A un pH más alto existe el riesgo de que todos los átomos de halógeno movibles sean substituídos.

- Con los colorantes obtenibles según el procedimiento pueden ser teñidas o estampadas materias polihidroxiladas,
5. particularmente celulósicas, y precisamente tanto las fibras sintéticas, vg. a base de alcohol polivinílico, celulosa regenerada o viscosa, como asimismo materiales naturales, por ejemplo lino o ante todo, algodón. Convenientemente se utiliza al efecto soluciones acuosas de los colorantes que entran
10. en consideración. Con tales soluciones, que pueden contener convenientemente sales más o menos neutras, ante todo inorgánicas, como cloruros alcalinos o sulfatos, eventualmente asimismo fijadores de ácidos, preferentemente inorgánicos, como carbonatos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, boratos e perboratos de metal alcalino, o bien sus mezclas, particularmente mezclas tampón de tales medios, se tiñe según
15. la invención el género a teñir, preferentemente en frío o a temperatura sólo moderadamente aumentada, pero si no están presentes álcalis, también en caliente, por ejemplo a 60-80°.
20. Durante el proceso tintóreo los colorantes indicados que contienen grupos lábiles reaccionan con el material polihidroxilado a teñir, después de lo cual probablemente se fijan mediante combinación química. La adición de fijadores de ácidos que presentan reacción más alcalina que el carbonato sódico,
25. al baño tintóreo ya puede tener lugar al principio del proceso tintóreo; pero, convenientemente, estos medios alcalinos son adicionados de tal manera que el pH del baño tintóreo, que al principio presenta reacción débilmente ácida hasta neutra, o débilmente alcalina, vaya subiendo paulatinamente durante todo el proceso tintóreo.
- 30.

240964



7.

- Una forma de realización conveniente del presente procedimiento consiste en el hecho de que el género a teñir no es impregnado como en el procedimiento de tintura directa en un baño tintóreo a una proporción de baño de a lo menos 1:3 y, usualmente, incluso más que 1:10, con sólo una parte de la solución de colorante necesaria para el logro del matiz deseado (de manera que el colorante disuelto en el baño tintóreo esté eventualmente en equilibrio con el colorante que se encuentra en el substrato a teñir) y que allí es teñido de modo que el colorante, o bien se desarrolla paulatinamente sobre la fibra, o bien es forzado de algún modo por el baño tintóreo sobre la fibra, sino que se impregna con la totalidad de la solución de colorante necesaria para el logro del matiz deseado, o se estampa con una tinta de estampación que contiene el colorante y se fija el colorante aplicado al género a teñir.
- 5.
- 10.
- 15.

- La fijación de los colorantes en el género impregnado de esta manera con la solución de colorante es llevada a cabo después de la impregnación. A este efecto los materiales impregnados, por ejemplo pueden ser sometidos, eventualmente después de previo secado y, en el caso de que la solución de impregnación no haya contenido fijadores de ácidos, a un tratamiento con soluciones alcalinas acuosas, por ejemplo con una solución de hidróxido alcalino que contiene sal, en caliente o en frío, siendo calentados durante un breve tiempo con vapor de agua o, por ejemplo en una corriente de aire caliente. Empleando baños de impregnación prácticamente neutros y que no contienen materias que ceden álcali, se pueden dejar en reposo el género antes de la fijación, en caso deseado durante un tiempo prolongado, lo cual según la instalación del
- 20.
- 25.
- 30.



240964

conjunto de aparatos existente puede significar una ventaja. En vez de efectuar la fijación con ayuda de un baño alcalino separado, se puede adicionar a la solución de impregnación, ya desde el principio, álcali o un medio que cede álcali,

5. como bicarbonato sódico y vaporizar directamente o someter a un tratamiento térmico los materiales impregnados sin secado intermedio y sin tratamiento intermedio con álcali.

Las soluciones utilizadas para la impregnación pueden ser preparadas recogiendo en agua los colorantes indicados y sales inorgánicas, eventualmente más o menos neutras, simultánea, o individual y sucesivamente; también se puede elaborar los colorantes y las sales en preparados pastosos o, preferentemente, secos. A los preparados utilizables para la preparación de las soluciones de impregnación, pueden ser adicionados, aparte de las sales o en su lugar, no-electrolitos como urea, eventualmente también sales tampón o medios aptos para ceder álcali, por ejemplo durante el calentamiento.

10.

15.

En vez de hacerlo por impregnación según el presente procedimiento los colorantes indicados pueden ser aplicados por estampación a los materiales a teñir. Para esta finalidad se utiliza por ejemplo una tinta de estampación que contiene además de los medios auxiliares usuales en la técnica de la estampación, por ejemplo mojantes o espesantes, a lo menos uno de los colorantes indicados y, eventualmente, un fijador de ácidos, o una substancia que está en condiciones de ceder un tal medio.

20.

25.

Como medios auxiliares para la preparación de pastas de estampación entran en cuenta, por ejemplo, urea y espesantes, como alcoxiceulosa, por ejemplo metilcelulosa, algodón, alginates, etc.

30.



240964

- Como fijadores de ácidos y como substancia que pueden desprender tales medios, han de mencionarse, ante todo, sales alcalinas, como cianuro potásico, carbonato potásico, carbonato o bicarbonato sódico, fosfato di- y trisódico, o bien mezclas de fosfato mono-, di y trisódico, además hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, particularmente hidróxido sódico. Con empleo de tintas de estampación que no contienen medios de esta naturaleza, el género estampado es sometido a un tratamiento alcalino, preferentemente con una solución de carbonato alcalino intensamente salina o, ventajosamente, es tratado con una solución de hidróxido alcalino o alcalinotérreo que contiene sal, siendo posteriormente expuesto a la acción de calor, eventualmente en presencia de vapor de agua. Si en la tinta de estampación ya está contenido un fijador de ácidos, o una substancia que puede volverse más alcalina, por ejemplo al calentar, no es necesario el tratamiento alcalino del género estampado antes del calentamiento, o bien antes del vaporizado.

- Según el presente procedimiento son obtenidas coloraciones y estampaciones muy valiosas, intensas, en la mayoría de los casos muy saturadas, de excelentes propiedades de solidez a la humedad y muy buena solidez a la luz, sobre las materias polihidroxiadas, particularmente sobre las celulósicas, incluso con empleo de colorantes de la definición facilitada que no presentan ninguna, o a lo menos ninguna afinidad pronunciada para el algodón.

- En ciertos casos puede ser ventajoso someter las coloraciones y estampaciones obtenibles según el presente procedimiento a un tratamiento posterior. Así las coloraciones obtenidas son, por ejemplo, enjabonadas convenientemente; por

240964



10.

este tratamiento posterior son eliminadas las cantidades de colorante no completamente fijadas. Si los colorantes utilizados para la producción de las coloraciones y estampaciones según el presente procedimiento presentan grupos metalizables, pueden ser sometidos a un tratamiento posterior con medios que ceden metal pesado, particularmente cobre.

5.

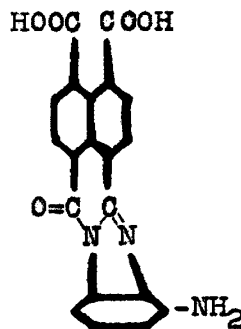
En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Los colorantes, por regla general, son indicados como ácidos libres, si bien son utilizados como sales alcalinas.

10.

EJEMPLO 1.

37 partes de producto de monocondensación a base de ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico y 1,2,3-triaminobenceno de fórmula

15.



son disueltas en 500 partes de agua bajo adición de lejía de sosa y el pH de esta solución es ajustado a 7,0. Seguidamente es enfriado a 0° por adición de 500 partes de hielo, haciendo afluir la solución clara de 18,5 partes de cloruro de cianuro en 80 partes de acetona bajo agitación. A una temperatura de 0 a 4° son adicionadas a gotas y paulatinamente, en total 55

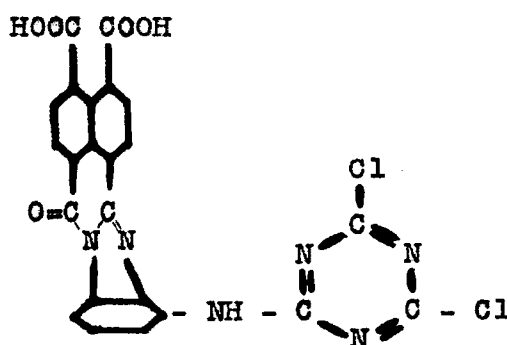
20.



240964

partes en volumen de solución 2-n de carbonato sódico de tal modo que el pH de la solución puede ser mantenido permanentemente entre 5,0-7,0, a cuyo efecto el colorante comienza a segregarse en el transcurso del tiempo con un color aceituna amarillento. El colorante de fórmula

5.



que probablemente está presente como mezcla de isómeros, es segregado totalmente de la solución reaccional por adición de cloruro sódico. Es filtrado y lavado posteriormente con una solución de 5 partes de fosfato disódico, 3 partes de fosfato monopotásico, así como 30 partes de cloruro sódico en 200 partes de agua, filtrado bien por aspiración y secado en vacío a 30-40°.

10.

El algodón y la celulosa regenerada son teñidos con este colorante, según el siguiente método, en intensos tonos amarillos de eminente solidez al lavado:

15.

2 partes del colorante son disueltas en frío en 2000 partes de agua. Entonces se adiciona 100 partes de una solución al 10% de carbonato sódico y 250 partes de una solución de cloruro sódico. En el baño tintóreo así obtenido se introduce a 20-30° 100 partes de hilo de algodón bien humectado, añadiendo al cabo de 30 minutos ulteriores 250 partes de una solución al 20% de cloruro sódico. Se tiñe durante ulteriores

20.



240964

60 minutos a 25-35°. La coloración amarilla que tira a rojo entonces es enjuagada con agua fría, enjabonada a 80-100°, enjuagada a fondo con agua fría y secada. Se obtiene una coloración amarilla intensa de muy buena solidez al lavado.

5. En lugar de carbonato sódico, también se puede utilizar en este ejemplo, con el mismo buen resultado, fosfato trisódico.

10. El producto de monocondensación a base de ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico y 1,2,3-triaminobenceno, utilizado para la preparación de este colorante puede ser obtenido a un pH de 5,0-6,0 en presencia de acetato sódico, por calentamiento durante tres horas de la solución acuosa a 70-75°.

E J E M P L O 2.

15. A una solución de 19 partes de cloruro de cianuro en 100 partes de acetona se adiciona bajo agitación 200 partes de hielo. La suspensión fina de cloruro de cianuro, así formada, seguidamente es vertida en una solución enfriada a 0° de 14 partes de ácido aminobenzoico en 400 partes de agua y 20. 100 partes en volumen de solución normal de hidróxido sódico. Se agita durante el tiempo necesario a 0-4° y un pH de 6,0-7,0 para que ya no se pueda comprobar la presencia de nada de ácido aminobenzoico.

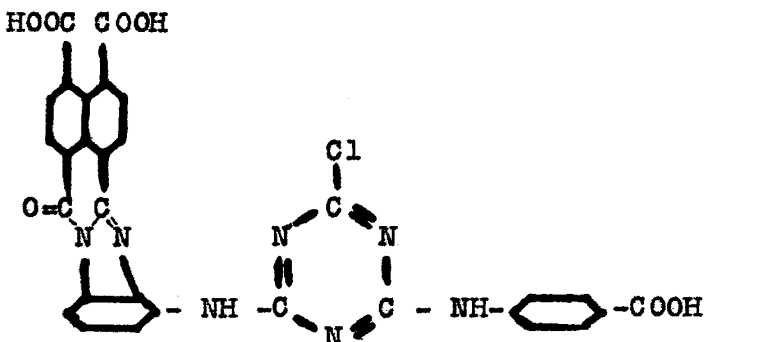
25. A este producto de condensación a base de cantidades equimoleculares de cloruro de cianuro y ácido 4-aminobenzoico se hace afluir entonces la solución neutra de 37 partes del producto de monocondensación a base de ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico y 1,2,3-triaminobenceno en 1000 partes de agua. A 50-60° el pH es mantenido continuamente entre 30. 6,0-7,5 hasta el final de la condensación por paulatina adi-



240964

ción de 200 partes en volumen de solución de hidróxido sódico, normal.

Por adición de cloruro sódico puede ser precipitado de su solución el colorante de fórmula



- 5. que probablemente está presente como mezcla de isómeros, después de lo cual es aislado por filtración y secado al vacío.
Con este colorante el algodón y la celulosa regenerada son teñidos según el siguiente método en tonos amarillos de intenso color de excelente solidez al lavado.
- 10. 2 partes del colorante son disueltas con 80 partes de fosfato trisódico en 400 partes de agua y diluidas a 4000 partes. Después de la adición de 80 partes de cloruro sódico se introduce 100 partes de un tejido de algodón en este baño tintóreo, se hace subir la temperatura dentro de media hora a 60°, se adiciona otra vez 80 partes de cloruro sódico, se aumenta la temperatura dentro de un cuarto de hora a 80° y se mantiene durante media hora a esta temperatura. Entonces se enjuaga y se enjabona la coloración amarilla obtenida
- 15. durante 15 minutos en una solución al 0,3% de un producto de lavar exento de iones. Se obtiene una coloración amarilla.
- 20.

240964

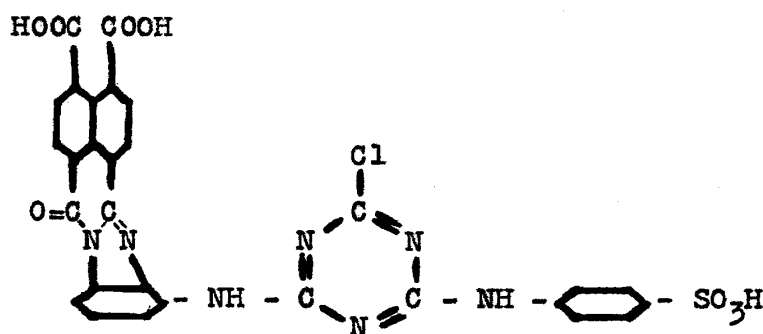


En lugar de fosfato trisódico también se puede utilizar en este ejemplo, con el mismo buen resultado, carbonato sódico.

5. Se obtiene colorantes con propiedades similares, si en este ejemplo en lugar del ácido 4-aminobenzoico se utiliza el ácido 2-aminobenzoico, o el ácido 3-aminobenzoico.

E J E M P L O 3.

10. 37 partes del producto de monocondensación a base de ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico y 1,2,3-triaminobenceno son disueltas en 1000 partes de agua bajo adición de lejía de sosa, y el pH de esta solución es graduado a 7,0. Entonces se le añade 34,3 partes de ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-4'-sulfónico como solución acuosa de la sal sódica caliente a 40° haciendo afluir además 55 partes en volumen de solución 2-n de carbonato sódico de tal manera que el pH permanece entre 5,5-6,5, a una temperatura reaccional de 40-45°. Finalmente el colorante de fórmula



20. es precipitado de su solución por adición de cloruro sódico. Es filtrado y secado en vacío a 60-70°. El colorante está presente probablemente como mezcla de isómeros.

Con este colorante se tinte algodón y celulosa regenerada.

240964



15.

da, según el método siguiente, en tonos amarillos que tiran a pardo, de muy buena solidez al lavado:

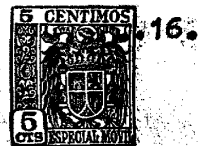
5. 1 parte del colorante es disuelta en 100 partes de agua. Con esta solución es impregnado a 20° en el foulard un tejido de algodón, exprimiendo el líquido en exceso de tal modo que el género retiene 75% de su peso en solución de colorante. El género así impregnado es secado, luego impregnado a temperatura ambiente en una solución que contiene 10 g de hidróxido sódico y 300 gramos de cloruro sódico por litro, exprimido a 75% de absorción de líquido, y vaporizado durante 60 segundos a 100-101°. Entonces es enjuagado, tratado en solución al 0,5% de bicarbonato sódico, enjuagado, enjabonado durante un cuarto de hora en solución al 0,3% de un producto de lavar exento de iones, a temperatura de ebullición, otra vez enjuagado y secado. Se obtiene una coloración amarilla que tira a pardo de muy buena solidez al lavado.
- 10.
- 15.

- Se obtiene colorantes de similares buenas propiedades, si en este ejemplo en lugar del ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-4'-sulfónico se utiliza el ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-2'-sulfónico, o el ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-3'-sulfónico, o el producto de monocondensación de cantidades equimoleculares de cloruro de cianuro y ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico.
- 20.

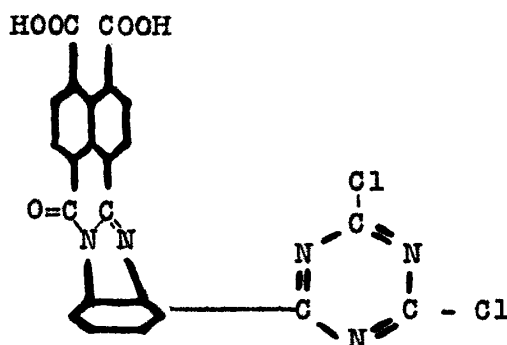
E J E M P L O 4.

25. 3,7 partes del producto de monocondensación a base de ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico y 1,2,4-triaminobenceno son disueltas en 100 partes de agua bajo adición de lejía de sosa, ajustando el pH de esta solución a 7,0. Seguidamente se enfría por adición de hielo a 0° y se hace afluir bajo agitación la solución clara de 1,9 partes de cloruro de cianuro en
- 30.

240964



- 15 partes de acetona. A 0-2° se produce la condensación muy rápidamente y se neutraliza el ácido mineral que se va disociando mediante adición a gotas de 10 partes en volumen de solución normal de hidróxido sódico de tal modo que el pH de la solución puede ser mantenido entre 5,0-7,0. El colorante de fórmula
- 5.



- que probablemente está presente como mezcla de isómeros es segregado de su solución por adición de cloruro sódico. Es filtrado y lavado posteriormente con una solución de 5 partes de fosfato disódico, 3 partes de fosfato monopotásico, así como 30 partes de cloruro sódico en 200 partes de agua, filtrado bien por aspiración y secado en vacío a 30-40°.
- 10.

Con este colorante se tiñe algodón y celulosa regenerada, según el método indicado en el ejemplo 1, en intensos tonos amarillos de muy buena solidez al lavado.

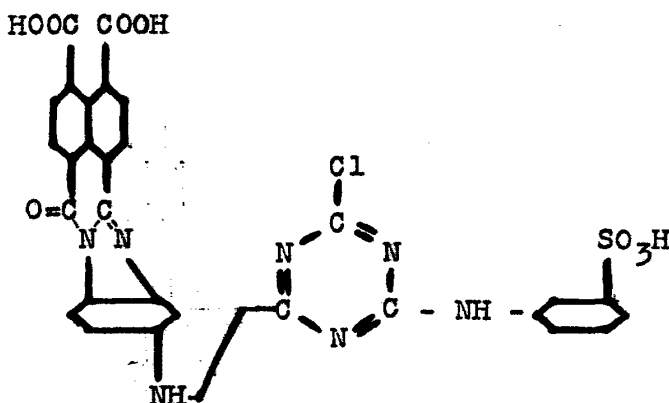
15. EJEMPLO 5.

- 37 partes del producto de monocondensación a base de ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico y 1,2,4-triaminobenceno son disueltas totalmente en 1000 partes de agua bajo adición de lejía de sosa, ajustando el pH de esta solución a 7,0. Se le adiciona 34,3 partes de ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-3'-sulfónico como solución acuosa de la sal sódica, caliente a 40° haciéndolo afluir ulteriormente 55 partes en
- 20.



240964

volumen de solución 2-n de carbonato sódico de tal modo que el pH de la solución reaccional permanece continuamente entre 5,5-7,0, a una temperatura de 40-50°. Al final se precipita de su solución el colorante de fórmula



5. por adición de cloruro sódico. Es filtrado y secado en vacío a 60-70°. El colorante está presente presuntivamente como mezcla de isómeros.

El algodón y celulosa regenerada son teñidos según los métodos tintóreos indicados en los ejemplos 2 y 3, en intensos tonos de un pardo amarillento de excelente solidez al lavado.

10.

Se obtiene colorantes con propiedades similares, si en este ejemplo en lugar del ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-3'-sulfónico son utilizados el ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-4'-sulfónico, o el producto de monocondensación de cloruro de cianuro y ácido 2-amino-naftalín-6-sulfónico.

15.

El producto de monocondensación a base de ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico y 1,2,4-triaminobenceno, utilizado en este ejemplo pueden ser obtenidos por ejemplo a un pH de 5,0-6,0, en presencia de acetato sódico, por calentamiento de la solución acuosa a 70-75° durante seis horas.

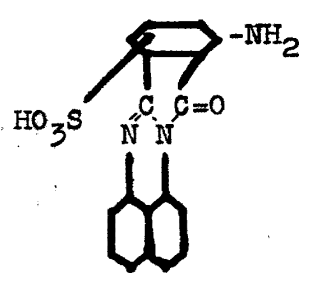
20.



240964

EJEMPLO 6.

200 partes de una solución que contiene 3,9 partes de la sal sódica de la presuntiva fórmula



- 5. son condensadas con una suspensión acuosa de 1,9 partes de cloruro de cianuro en 100 partes de agua helada a 0-4° bajo agitación. Se hace afluir a gotas un total de 5,5 partes en volumen de solución 2-n de carbonato sódico de tal modo que el ácido mineral que se disocia durante la condensación es neutralizado continuamente a un pH de entre 5,0-7,0. Al final se obtiene una solución pardorrojiza de la que el colorante puede ser precipitado por adición de cloruro sódico. El colorante es filtrado, lavado posteriormente con una solución de 5 partes de fosfato disódico, 3 partes de fosfato monopotásico, así como 30 partes de cloruro sódico en 200 partes de agua, filtrado bien por aspiración y secado en vacío a 30-35°.

Este colorante contiene un radical de 2,4-dicloro-1,3,5-triazina y tinte el algodón, según el método tintóreo reseñado en el ejemplo 1, en tonos pardos de muy buena solidez al lavado.

- 20. El material de partida utilizado en este ejemplo ha sido preparado a base de la 11-(o bien 14-)-nitroftaloperinona (10) descrita en la literatura (Véase A. 365, página 126), por calentamiento con ácido clorosulfónico en el baño maría y re-

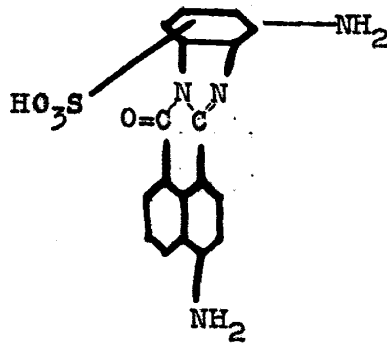


240964

ducción posterior del grupo nitro.

EJEMPLO 7.

200 partes de una solución acuosa que contiene 4,0 partes de la sal sódica de fórmula presuntiva



5. son mezcladas con 6,9 partes de la sal sódica del ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-3'-sulfónico, disuelta en 100 partes de agua a 40°. El ácido mineral que se disocia durante la condensación es neutralizado continuamente a una temperatura de 50-60° con un total de 10 partes en volumen de solución 2-n de carbonato sódico, de tal manera que el pH puede ser mantenido entre 5,0 y 7,0. Después de terminada la condensación, el colorante es segregado de su solución por adición de cloruro sódico y aislado por filtración. El colorante que probablemente consiste en una mezcla de isómeros, es secado en vacío a 70°.
- 10.
- 15.

El algodón y celulosa regenerada son teñidos, según los métodos tintóreos reseñados en los ejemplos 2 y 3, en tonos de un pardo amarillento de muy buena solidez al lavado.

20. El material de partida utilizado en este ejemplo ha sido obtenido por condensación de ácido 4-nitronaftálico y 1,2-diamino-3-nitrobenceno en ácido acético glacial hirviendo,

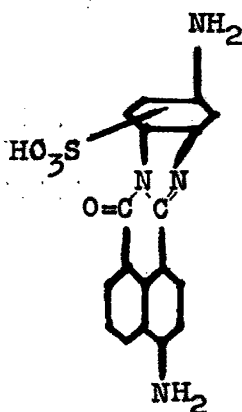


24964

sulfación del producto de condensación con ácido clorosulfónico a 90-95° y reducción posterior de ambos grupos nitro.

E J E M P L O 8.

5. 200 partes de una solución acuosa que contiene 4,0 partes de la sal sódica de fórmula presuntiva



son condensadas con 6,9 partes de la sal sódica del ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-3'-sulfónico, del modo descrito en el ejemplo 7, y el colorante que está presente probablemente como mezcla de isómeros, es aislado.

10. El algodón y celulosa regenerada son teñidos según los métodos tintóreos indicados en los ejemplos 2 y 3 en intensos tonos de un pardo anaranjado de muy buena solidez al lavado.

El material de partida utiliza en este ejemplo ha sido obtenido tal como se describe al final del ejemplo 7, de modo análogo, por empleo de 1,2-diamino-4-nitrobenceno en lugar de 1,2-diamino-3-nitrobenceno.

15.

E J E M P L O 9.

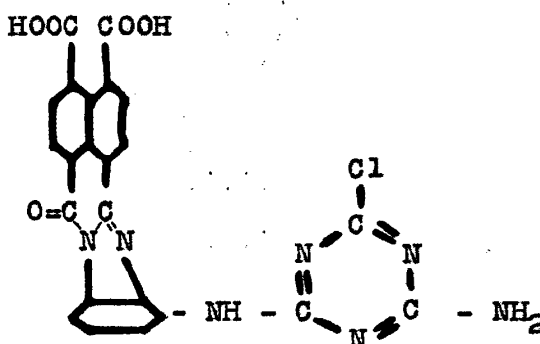
37 partes del producto de monocondensación a base de ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico y 1,2,3-triaminobenceno son condensadas con 18,5 partes de cloruro de cianuro como se

20.



240964

- describe en el ejemplo 1. Después de la terminación de la condensación son adicionadas 150 partes en volumen de solución 2-n de amoníaco. La mezcla reaccional es calentada a 35-40°, agitando durante una hora a esta temperatura. El colorante que se ha originado de esta manera es segregado de su solución, por adición de cloruro sódico, filtrado y secado en vacío a 80°. Este colorante de fórmula



- que está presente probablemente como mezcla de isómeros, tinte el algodón y la celulosa regenerada, según los métodos tintóreos reseñados en los ejemplos 2 y 3, en intensos tonos amarillos de muy buena solidez al lavado.

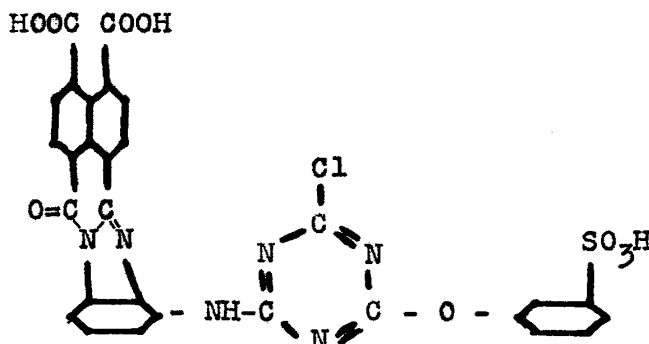
E J E M P L O 10.

- A una solución de 5,5 partes del colorante descrito en el ejemplo 1 en 200 partes de agua son adicionadas 2 partes de la sal sódica del ácido 1-oxibencen-3-sulfónico. Se calienta a 50-60° y se neutraliza de modo correspondiente al ácido mineral que se va disociando bajo agitación a un pH de 5,0 a 7,0 con un total de 10 partes en volumen de hidróxido sódico normal. El colorante es segregado de su solución por adición de cloruro sódico, filtrado y secado a 70-80° al vacío. Este colorante de fórmula

240964



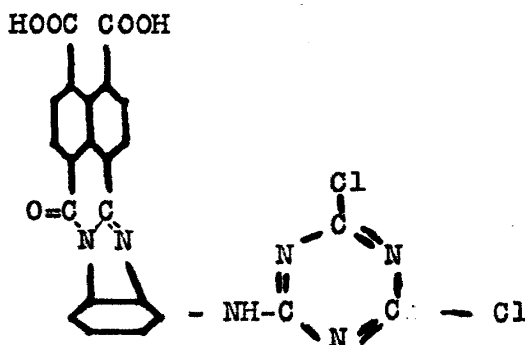
.22.



que está presente presuntivamente como mezcla de isómeros, tinte al algodón y la celulosa regenerada según los métodos tintóreos indicados en los ejemplos 2 y 3, en tonos amarillos de muy buena solidez al lavado.

5. EJEMPLO 11.

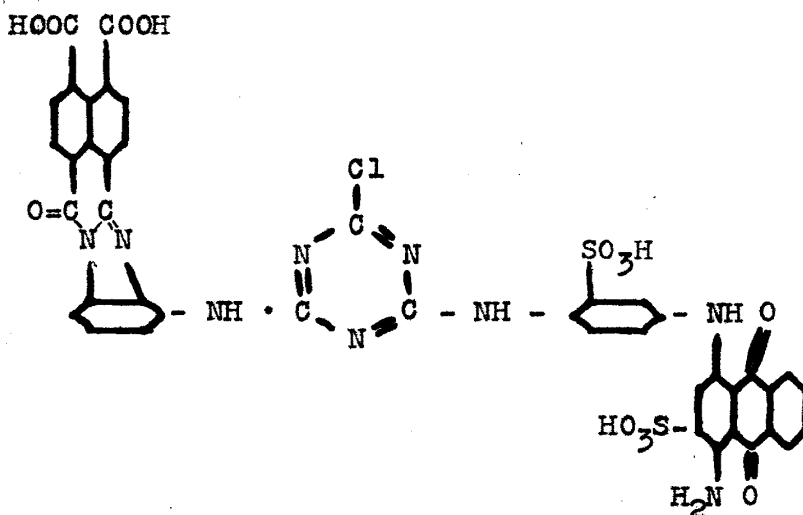
A una solución de 5,5 partes del producto de condensación descrito en el ejemplo 1 de fórmula



10. en 200 partes de agua es añadida la solución de 5,4 partes de la sal disódica del ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,3'-disulfónico en 300 partes de agua. Se calienta a 40-50° y se neutraliza bajo agitación a un pH de 5,0-7,0 a medida que se va dissociando el ácido mineral con un total de 10 partes en volumen de solución normal de hidróxido sódico. El colorante es precipitado por adición de cloru-



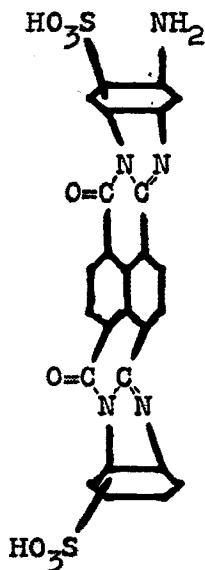
ro sódico, filtrado y secado al vacío a 70-80°. Este colorante de fórmula



- que está presente probablemente como mezcla de isómeros, tinte el algodón y la celulosa regenerada según el método indicado en el ejemplo 2, en tonos verdes de buena solidez al lavado y a la luz.

EJEMPLO 12.

6,3 partes de la sal sódica de la fórmula probable



240964



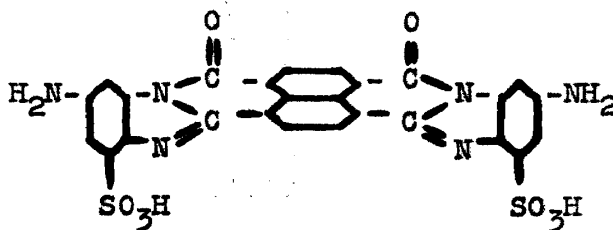
5. son disueltas en 300 partes de agua. Se le adiciona entonces 3,4 partes de ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-3'-sulfónico como solución acuosa de la sal sódica caliente a 40°. Se calienta bajo agitación a 60-70° y se neutraliza a medida que se va disociando el ácido mineral, a un pH de 5,0 a 7,0, con un total de 10 partes en volumen de solución normal de hidróxido sódico. El colorante es segregado de modo usual por adición de cloruro sódico, filtrado y secado al vacío a 70-80°.

10. El colorante, que está presente presuntivamente como mezcla de isómeros, tiñe el algodón y la celulosa regenerada, con arreglo a los métodos tintóreos indicados en los ejemplos 2 y 3, en tonos pardorrojizos de muy buena solidez al lavado.

15. El material de partida utilizado en este ejemplo ha sido obtenido por condensación de anhídrido naftilen-bencimidazol-1,8-dicarboxílico con 1,2-diamino-4-nitrobenzoceno, sulfación subsiguiente con ácido clorosulfónico a 90-95° y reducción del grupo nitro.

E J E M P L O 13.

20. 6,5 partes de la sal sódica de fórmula presuntiva



son disueltas en 300 partes de agua. Seguidamente se adiciona 6,8 partes de ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-3'-sulfónico como sal sódica, disueltas en 200 partes de agua, se calienta a 50-60° y se neutraliza, de acuerdo con el

240964



.25.

- ácido mineral que se va disociando, bajo agitación, a un pH de 5,0-7,0 con en total 10 partes en volumen de solución 2-n de carbonato sódico. El colorante que está presente probablemente como mezcla de isómeros, es precipitado mediante adición de cloruro sódico, aislado por filtración y secado al vacío a 80°.

El algodón y la celulosa regenerada son teñidos según el método tintóreo indicado en el ejemplo 3 en tonos pardos de muy buena solidez al lavado.

10. El material de partida utilizado en este ejemplo ha sido preparado por condensación de ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico con ácido 1,2,4-triaminobencen-6-sulfónico en la proporción molar de 1:2.

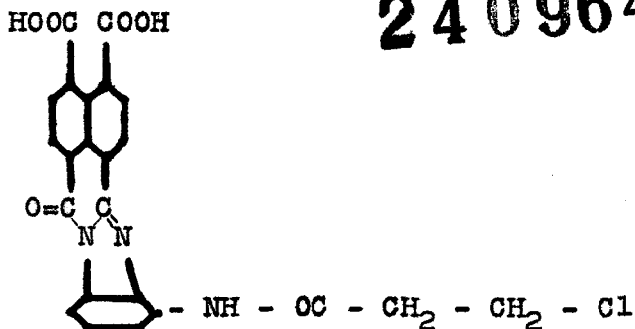
EJEMPLO 14.

15. 4,0 partes del producto de monocondensación a base de ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico y 1,2,3-triaminobenceno son disueltas con adición de lejía de sosa en 200 partes de agua y la solución pardo amarillenta es ajustada a un pH de 7,0. A 0-2° se añade además bajo enérgica agitación la solución de 2 partes de cloruro de beta-cloropropionilo en 4 partes de tolueno. El ácido mineral que se va disociando paulatinamente es neutralizado continuamente a 0-4° con solución normal de hidróxido sódico de tal manera que el pH de la solución permanece continuamente entre 5,0 a 7,0. Después de estar terminada la reacción y cuando ya no se disocia nada de ácido, se gradúa el pH de la solución por adición ulterior de solución de hidróxido sódico a 8,5. Seguidamente el colorantes es precipitado de su solución con cloruro sódico, filtrado y secado al vacío a 70-80°.

30. Este colorante de fórmula



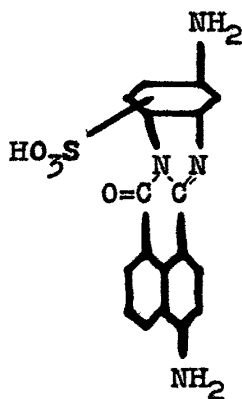
240964



que está presente probablemente como mezcla de isómeros, tiñe el algodón y la celulosa regenerada, con arreglo al método indicado en el ejemplo 3, en tonos amarillos de muy buena solidez al lavado.

5. EJEMPLO 15.

200 partes de una solución acuosa que contiene 4,0 partes de la sal sódica de fórmula presuntiva



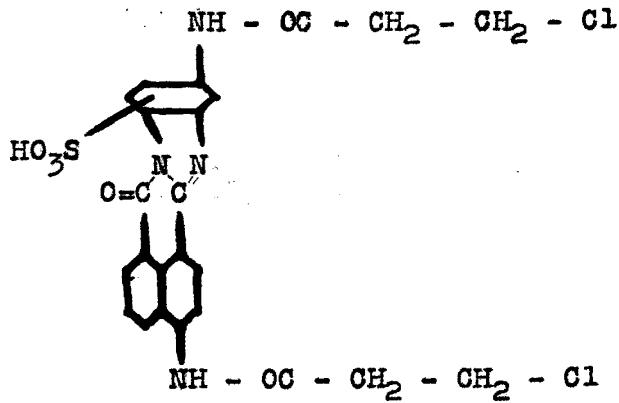
10. son mezcladas bajo buena agitación a 0-2°, con la solución de 4 partes de cloruro de beta-cloropropionilo en 8 partes de tolueno, siendo neutralizado el ácido mineral que se va dissociando paulatinamente, del modo indicado en el ejemplo 14. Una vez terminada la condensación el colorante es precipitado de su solución con cloruro sódico, filtrado y secado al vacío a



240964

70-80°.

Este colorante de fórmula



que está presente probablemente como mezcla de isómeros, tinte el algodón y la celulosa regenerada según el método indicado en el ejemplo 3, en tonos de amarillo anaranjado de muy buena solidez al lavado.

5.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

10.

= . =

240964



.28.

N O T A

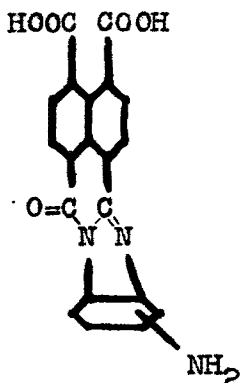
Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad suizas núms 43.951 del 18 de marzo de 1957 y 56.053 del 19 de febrero de 1958, existiendo en ambas unidad de invención:

5.
 1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes de la serie perinónica, caracterizado porque se transpone perinonas que contienen a lo menos un grupo amino acilable con compuestos que contienen a lo menos dos átomos de halógeno movibles, y porque se substituye eventualmente, en los compuestos así obtenidos, átomos de halógeno movibles por otros substituyentes, a cuyo efecto se selecciona las materias de partida de modo que a lo menos un componente presente un grupo ácido hidrodisolvente y, a cuyo efecto, no obstante, la materia final tiene que contener aún a lo menos un átomo de halógeno movable.
 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de perinonas que contienen un grupo amino en enlace aromático.
 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se parte de perinonas que contienen a lo menos un grupo ácido carboxílico o de ácido sulfónico en enlace aromático.
 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se parte de perinonas de fórmula
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

240964

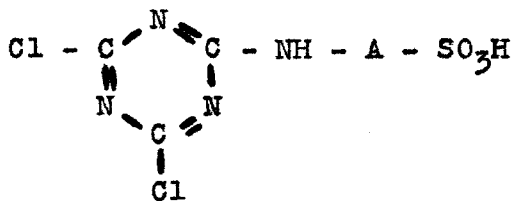


29



5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como compuesto que contiene a lo menos dos átomos de halógeno movibles, se utiliza cloruro de cianuro.

5. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como compuesto que contiene a lo menos dos átomos de halógeno movibles, se utiliza un compuesto de fórmula



10. en la que A significa un radical arilo, preferentemente un radical benceno.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como compuesto que contiene a lo menos dos átomos de halógeno movibles, se utiliza cloruro de beta-cloropropionilo.

15. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se lleva a cabo la transposición de las amino-perinonas con el compuesto que contiene a lo me

240964



30.

nos dos átomos de halógeno movibles, en solución acuosa y a un pH de a lo sumo 7.

9. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes de la serie perinónica

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de treinta hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, para Madrid, a 17 de marzo de 1.958.

CIBA SOCIETE ANONYME.

10.

P. a.

JAIME ISERN

P. P.

tr:jpt
O/m.m.