

269565

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

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes de tina que contienen por lo menos un grupo oxi externo, esterificado por un radical acilo orgánico que presenta por lo menos un grupo ácido acuosolubilizante.

5. Se llega a los nuevos colorantes si se acilan colorantes de tina que presentan por lo menos un grupo oxi externo con un agente que ceda un radical acilo orgánico que contenga por lo menos un grupo ácido acuosolubilizante.

10. El concepto "colorantes de tina" abarca colorantes que por reducción se transforman en una forma llamada leuco o ti-

209565



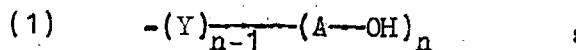
na, la cual presenta mejor afinidad para las fibras de celu-
losa natural o regenerada que la forma no reducida, y la
cual puede restituirse por oxidación otra vez al sistema

cromóforo primitivo. Como colorantes de tina apropiados cabe

- 5. mencionar en particular los de la serie antraquinónica, por ejemplo los que contienen un anillo 9,10-dioxoantracénico inalterado y asimismo las antraquinones que contienen además anillos carbocíclicos o heterocíclicos yuxtacondensados o se componen de varias unidades antraquinónicas, así como los colorantes de tina del ácido perilentetracarboxílico, del ácido naftalíntetracarboxílico y de la serie pirenquinónica e indigoide. Además de un grupo oxi por lo menos, esterificado por un radical acilo orgánico, los colorantes pueden contener también los substituyentes acostumbrados en los colorantes de tina, como por ejemplo átomos de halógeno, grupos alcoxi, grupos acilamino o grupos arilamino.

El concepto "grupos oxi externos" abarca los grupos oxi que están unidos no directamente, sino por medio de un puente, a un anillo que constituye un elemento de un sistema cíclico tinable, por ejemplo de un núcleo antraquinónico. Los puentes pueden ser de caracter alifático, alicíclico, aromático o heterocíclico. Especial interés como materiales de partida para este procedimiento tienen los colorantes de tina que contienen puentes alifáticos, o sea de preferencia, una vez por lo menos, la agrupación de la fórmula

- 25.



en la que

A significa un radical alifático,

269565



Y significa un átomo de oxígeno o de azufre, un grupo imino, un grupo sulfónico, un grupo sulfonamido, un grupo carboxiamido, un radical aromático o un radical heterocíclico y

5. n significa 1 o 2.

A representa de preferencia un radical de alquileo inferior, por ejemplo un radical metileno, etileno o propileno. El radical alquileo puede también estar interrumpido por heteroátomos, como oxígeno, azufre o bien grupos imino.

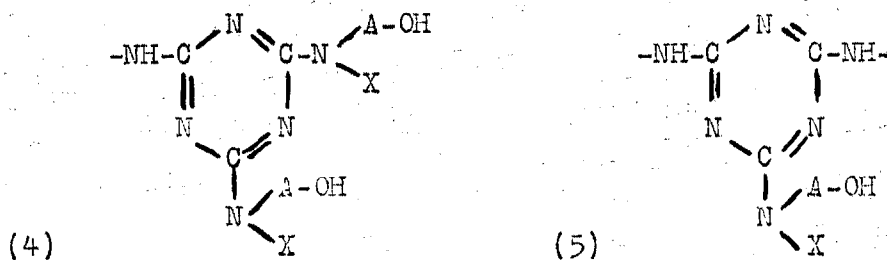
10.

Materiales de partida particularmente apropiados resultan ser los colorantes de tina que contienen, por lo menos una vez, el radical de la fórmula

15.



20.



en la que

25.

A significa un radical alifático, en particular un grupo alquileo, y

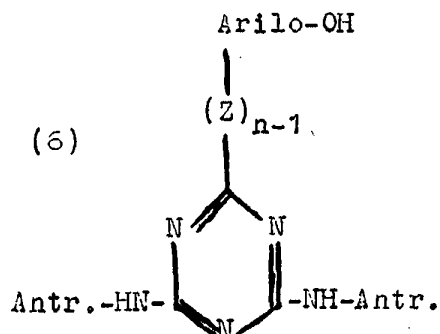
X significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un radical de la fórmula -A-OH.

Como representantes de colorantes de tina que contie-

26 9565



nen grupos oxi externos unidos aromáticamente cabe mencionar los colorantes de la fórmula



5.

en la que

10.

arilo significa de preferencia un radical bencénico o naftalínico, de preferencia con grupo oxi situado en orto,

"antr." significa radicales de antraquinona,

Z significa un átomo de oxígeno o de azufre, un grupo -NH-, -N- o -SO₂- y

15.

alquilo

n significa 1 o 2.

A continuación se mencionan algunos ejemplos de colorantes de tina, que, provistos de los grupos de las fórmulas (1), (2), (3), (4) o (5), entran en consideración como materiales de partida para el procedimiento de este invento:

20.

- dibenzantrona,
- isodibenzantrona,
- antenrona,
- dibenzopirenquinona,

25.

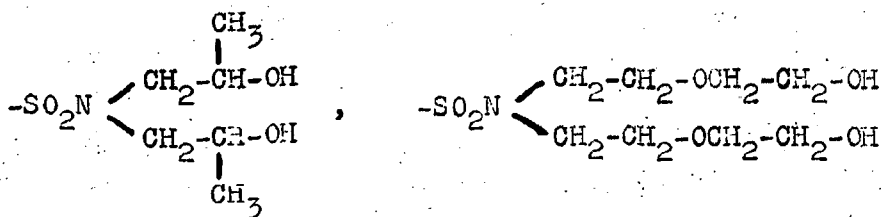
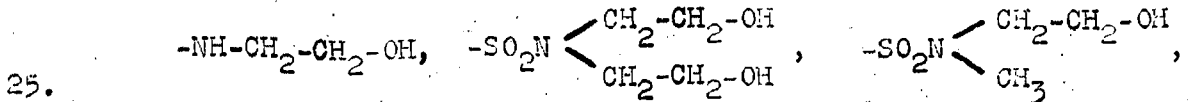
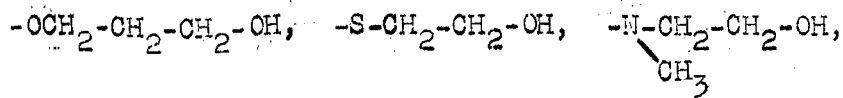
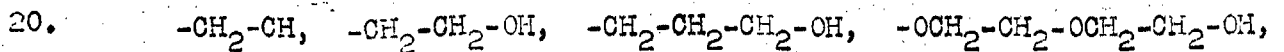
- pirantrona,
- flavantrona,
- idantrona,
- acediantrona,



100565

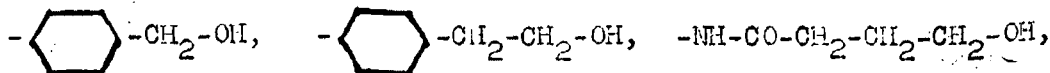
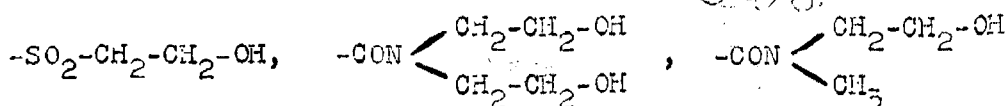
- N,N'-dietildipirazolantrono,
 - antraquinon-2,1 (N)-1', 2'-(N)-naftacridona,
 - 1,1'-diantrimidocarbazol,
 - 2',2''-direnilantraquinon-1,2 (N)-5,6 (N)-ditiazol,
5. - 1,4 1,5 o 1,8-dibenzoilaminoantraquinona,
- acileminoantraquinonas que se obtienen por condensación de 2 moles de una alfa-aminoantraquinona, por ejemplo 1-aminoantraquinona o 1-amino-4- o 5-benzoilaminoantraquinona o aminodibenzantrona, con un cloruro de ácido bencendicarboxílico o una di- o triclorotriazina. Además de los mencionados colorantes de la serie antraquinónica, cabe señalar como representantes de los colorantes de tina indigoides el índigo o el ticoíndigo, así como sus productos de sustitución, o los colorantes de tina de la serie perilen- o naftalin-tetracarboxidiarilimídica, de la serie pirenquinónica o de la cobalto-ftalocianina.
- 10.
- 15.

Los colorantes de tina que se han de emplear para este procedimiento pueden contener, por ejemplo, uno o varios de los grupos siguientes:

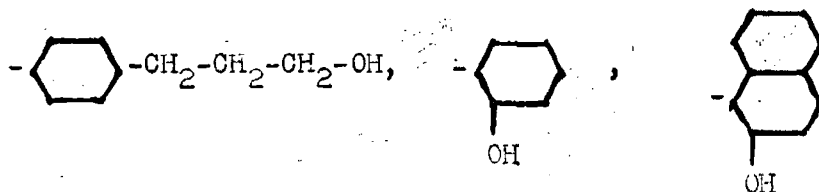




269565



5.



10.

Los mencionados colorantes de tina provistos de grupos oxi se han de hacer reaccionar con agentes de acilación que cedan un radical acilo orgánico que contenga por lo menos un grupo ácido acuosolubilizante. En calidad de radicales acilo orgánicos entran en consideración los radicales de ácidos sulfónicos alifáticos, heterocíclicos y de preferencia aromáticos, o en particular de ácidos carboxílicos. Como grupos ácidos acuosolubilizantes contienen, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico o ácido fosfórico y de preferencia grupos sulfónicos. Particular interés tienen los radicales de la fórmula

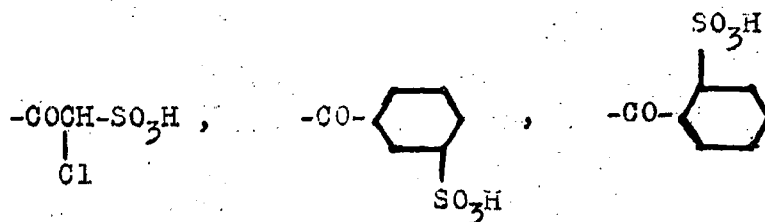


20.

en la que n significa un número entero por valor de 3 a lo sumo.

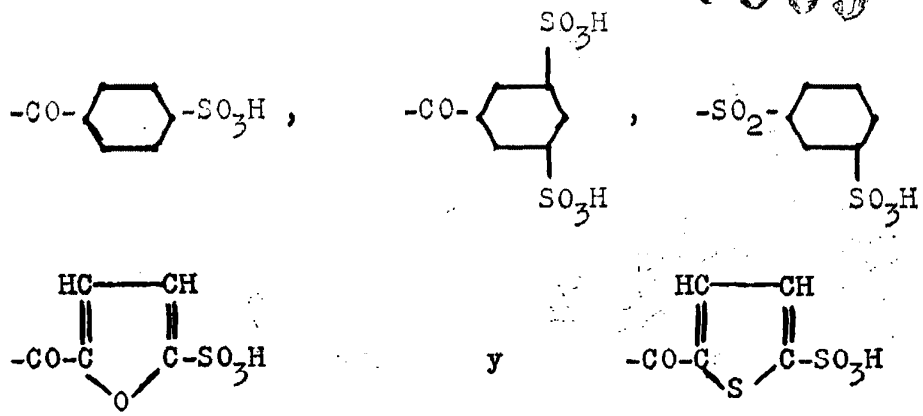
Como ejemplos de radicales acilo apropiados cabe considerar los radicales de las fórmulas

25.





20-565



10. Se emplean convenientemente los haluros, y en particular los cloruros, de los ácidos sulfocarboxílicos o disulfónicos mencionados, y para mayor ventaja 1 mol por lo menos por grupo oxi externo. La reacción se desarrolle convenientemente en presencia de una base terciaria, por ejemplo piridina, y en caliente.

15. Los colorantes obtenidos pueden aislarse de la mezcla de preparación y, a pesar de la presencia de radicales acilo de fácil disociabilidad, convertirse en preparados tintóreos secos utilizables. El aislamiento se efectúa convenientemente por filtración para separarlos del disolvente o destilando éste. La purificación de los colorantes se lleva a cabo convenientemente por disolución en agua, con lo que en todo caso el colorante inicial que no ha reaccionado se puede separar por filtración en forma de residuo insoluble. El colorante puede volver a precipitarse de la solución acuosa por adición de sales solubles en agua, por ejemplo cloruro sódico.

20. Los nuevos colorantes son aptos para teñir los más diversos materiales, pero en particular para teñir o estampar materiales textiles a base de celulosa natural o regenerada, por los procedimientos, por ejemplo, usuales de estampado y teñido a la tina. Las tinturas y estampados que con ellos se

25.

209565



obtienen se distinguen por excelentes propiedades de solidez frente a la luz y a la mojadura.

Los colorantes obtenidos según este invento son por lo general solubles en agua y se pueden tinar con mucha facilidad, a menudo ya a la temperatura ambiente, incluso con agentes reductores suaves, como la glucosa o el sulfuro sódico.

5.

Como la escindibilidad de los grupos oxi acilados puede ser algo distinta de uno a otro caso, es ventajoso acomodar al colorante la operación tintórea, o sea en particular la concentración del álcali y del agente reductor, así como la duración y la temperatura al teñir o vaporizar.

10.

Las condiciones más favorables pueden averiguarse fácilmente mediante ensayos previos.

15.

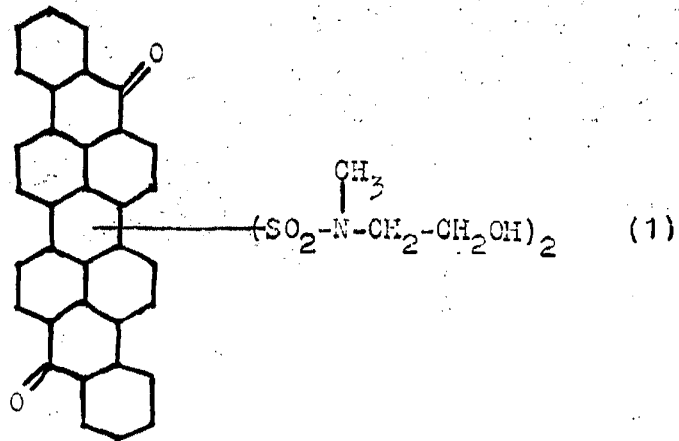
En los ejemplos que siguen las partes significan, en tanto no se exprese otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas estén registradas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

20.

3,7 partes del colorante

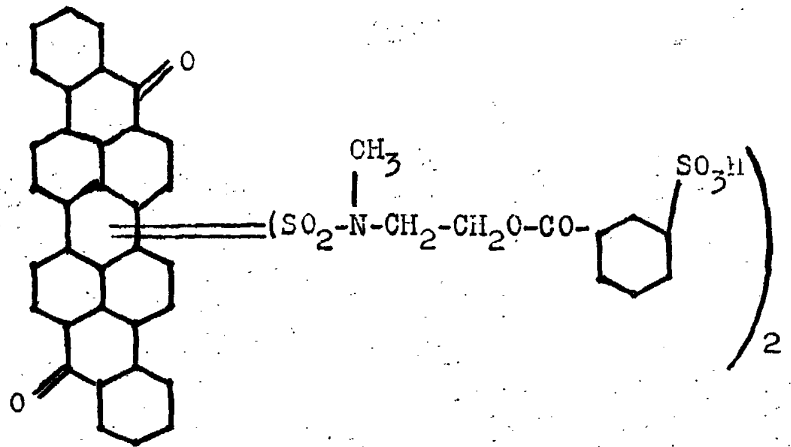
25.



269565



se calientan a temperatura de 105 a 110°, durante 4 horas, junto con 11 partes de m-sulfocloruro de ácido benzoico en 100 partes de piridina anhidra. Luego se separa completamente la piridina por destilación en vacío, se remueve el residuo en 1000 partes de agua a 50°, se neutraliza con lejía sódica diluida, se acidifica seguidamente con ácido clorhídrico diluido y se precipita por salificación con 150 partes de cloruro sódico. Luego se filtra y se lava con salmuera al 10%. El colorante así obtenido, que en forma de ácido libre corresponde a la fórmula



se disuelve completamente en el agua, dando coloración azul violada, y con él puede teñirse de la siguiente manera:

20. Se disuelven a 60°, en 50 partes de agua, 0,24 partes del colorante. La solución, de color azul violado, se vierte en otra solución, calentada a 60°, de 2 volúmenes de lejía sódica al 30% y 1,2 partes de hidrosulfito sódico en 350 partes de agua. Se introducen inmediatamente 10 partes de algodón y se tinte durante 45 minutos a 60°, con adición de 12 partes de cloruro sódico. Después del teñido se oxida, se enjuaga, se acidifica, se enjuga bien otra vez y se enjabona en ebullición. Se obtiene una tintura azul intensa, que tira al rojo y tiene buenas propiedades de solidez.

25.



2095

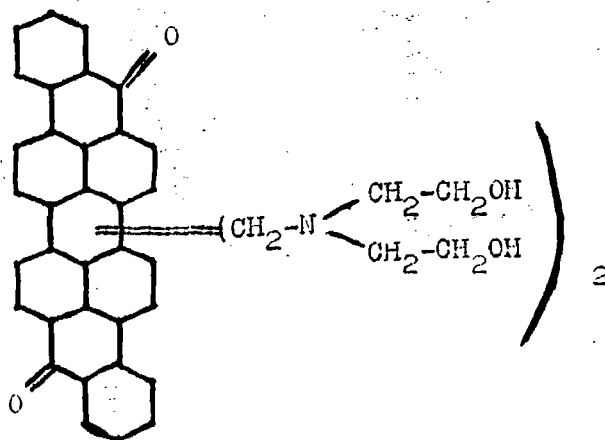
Si en lugar de 11 partes de m-sulfocloruro benzoico se emplea la misma cantidad de p-sulfocloruro benzoico o ácido sulfónico del cloruro de benzoilo, se obtienen colorantes muy análogos.

5. El colorante de la fórmula (1) puede obtenerse de la manera siguiente:

10. 11,4 partes de isodibenzoantrona se vierten a temperatura ambiente en 120 partes de ácido clorosulfónico y se disuelven en éste. Luego se calienta, con agitación, a 70° durante 3 horas y a 80° durante 2 horas. A continuación se vierte cuidadosamente sobre hielo, se separa por aspiración el sulfocloruro precipitado y se lava con agua helada. Se añaden 100 partes de monometilaminoetanol a una suspensión del sulfocloruro en 400 partes de agua helada y luego se agita durante 2 horas a temperatura de 0 a 5°, durante 15 horas a temperatura ambiente y durante 1 hora a temperatura de 60 a 70°. Luego se separa por filtración en caliente, se lave con agua hasta neutralidad y se seca.

EJEMPLO 2.

20. 3,5 partes del colorante de la fórmula

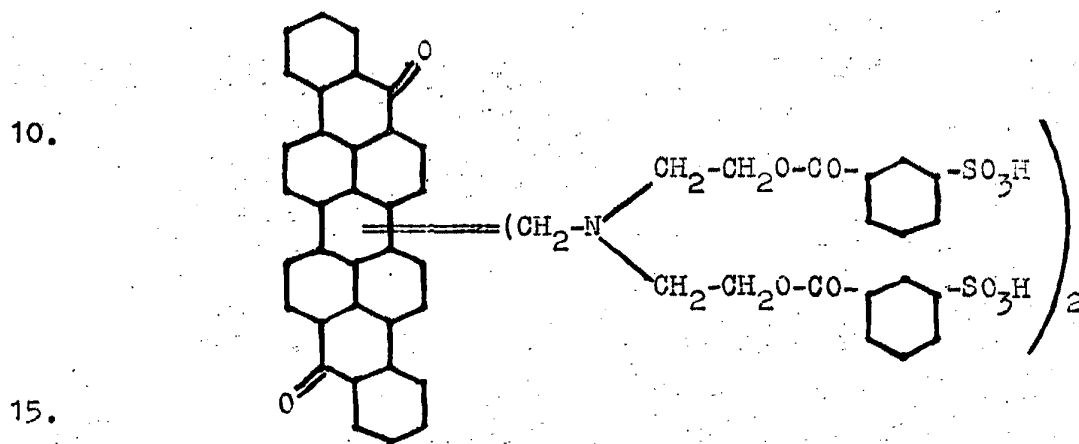


25.



obtenido por condensación de bis-clorometilisodibenzoantrona con dietanolamina en dioxano a 100°, se calientan a temperatura de 100 a 105°, durante 1 hora, en 100 partes de piridina anhidra con 11 partes de n-sulfocloruro benzoico. La elaboración se termina como en el ejemplo 1, párrafo 1.

El colorante así obtenido, que en forma de ácido libre corresponde a la fórmula



se disuelve completamente en agua dando coloración azul, y con él puede teñirse de la manera siguiente:

Se disuelven a 60°, en 50 partes de agua, 0,2 partes del colorante. Se vierte la solución en otra solución, calentada a 60°, de 6 volúmenes de lejía sódica al 30, y 1,2 partes de hidrosulfito sódico en 350 partes de agua, con lo que se inicia instantaneamente la tinción. En el baño tintóreo originado se tiñen durante 45 minutos, a 60°, 10 partes de algodón. Luego se oxida, se lava, se acidifica, se enjuaga otra vez bien y se enjabona en ebullición. Se obtiene una tintura de color azul violado, con excelentes propiedades de solidez.

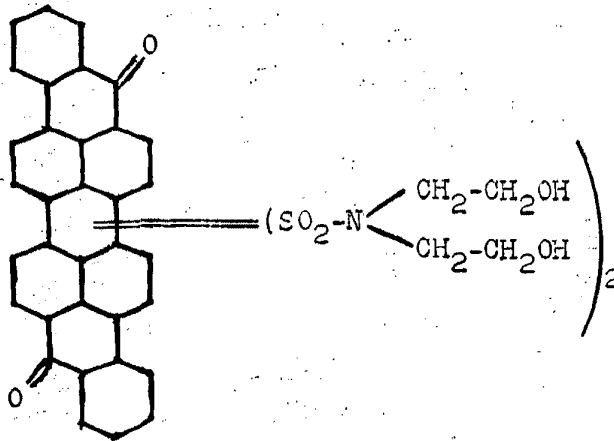
EJEMPLO 3.

4,0 partes del colorante de la fórmula



27 1005

5.

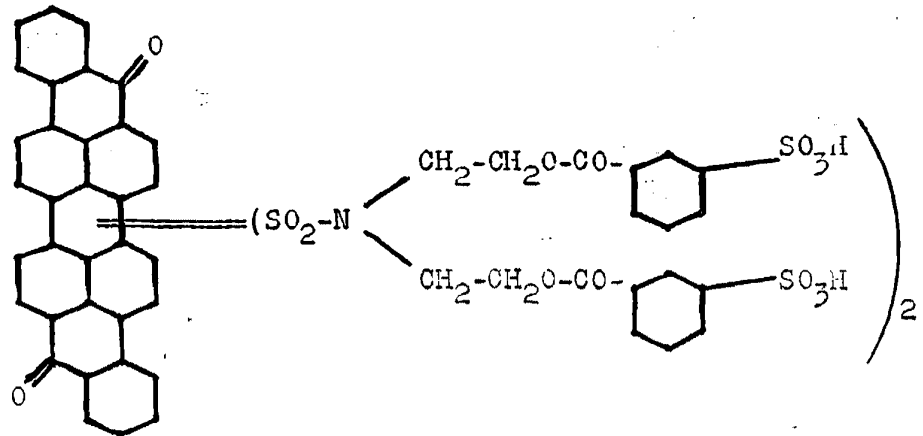


10.

se calientan durante una hora, a temperatura de 100 a 105°, en 100 partes de piridina anhidra con 11 partes de n-sulfocloruro benzoico. Se termina la elaboración tal como se ha descrito en el ejemplo 1, párrafo 1.

El colorante así obtenido, que en forma de ácido libre corresponde a la fórmula

15.



20.

25.

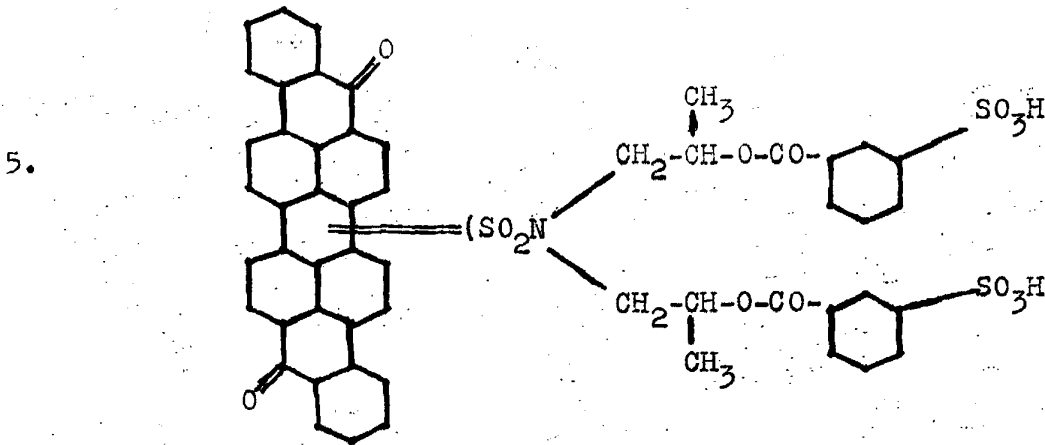
se disuelve completamente en el agua, dando color azul. riñendo como en el ejemplo 1, se obtienen tinturas azules que tiran al rojo, intensas y de buenas propiedades de solidez.

El colorante de la fórmula (2) puede prepararse, conforme al ejemplo 1, párrafo 3, añadiendo 100 partes de dietanolamina en lugar de 100 partes de monometilaminoetanol.



209505

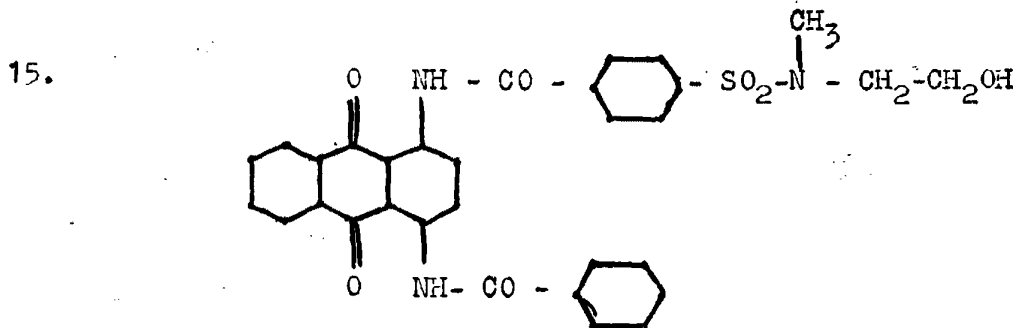
Si se condensa de la misma manera con diisopropanolamina, se obtiene el colorante de la fórmula



10. que, teniendo conforme al ejemplo 1, de tinturas rojas que tiñan al azul, intensas y de buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 4.

5,9 partes del colorante de la fórmula



20. se calientan durante 1 hora a temperatura de 100 a 105° en 100 partes de piridina anhidra con 16 partes de 3,5-disulfocloruro benzoico. Luego se separa la piridina por destilación en vacío, se mezcla el residuo por agitación en 1500 partes de agua, se le neutraliza y se le exime de los componentes insolubles, por filtración. El filtrado límpido se acidifica ligeramente y se trata con 300 partes de cloruro sódico. El colorante precipitado se separa por filtración y se seca.

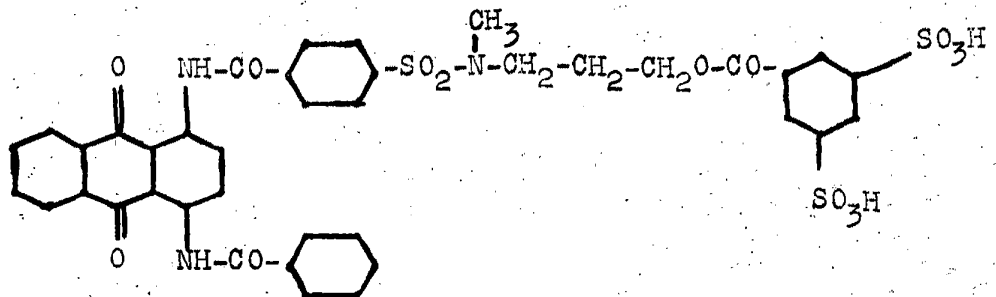
25.



269565

El colorante así obtenido corresponde en forma de ácido libre a la fórmula presunta

5.



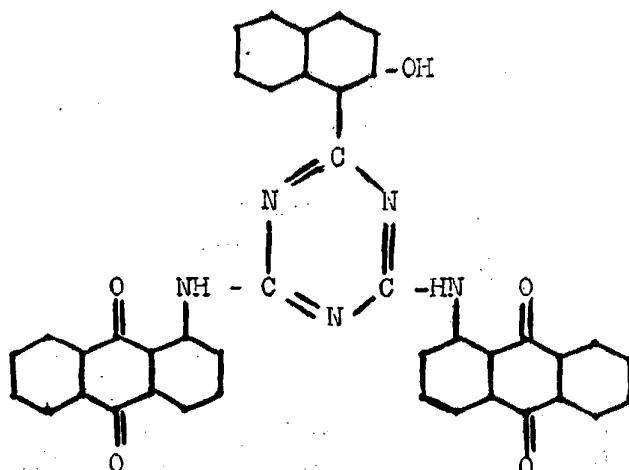
y con él puede teñirse de la manera siguiente:

10. Se disuelven en 250 partes de agua 1,5 partes del colorante. La solución, de color rojo, se vierte en otro solución, calentada a 30°, de 10 volúmenes de lejía sódica al 30% y 6 partes de hidrosulfito sódico en 1750 partes de agua, con lo que se inicia instantáneamente la tinción. En el baño tintóreo así obtenido se tiñen 50 partes de algodón, durante 45
15. minutos y a temperatura de 25 a 30°, con edición de 80 partes de cloruro sódico. Después del teñido, se oxida, se lava, se acidifica, se vuelve a enjuagar bien y se enjabona en ebullición. Se obtiene una tintura rosa, de excelentes propiedades de solidez.

29. EJEMPLO 5.

3,3 partes del colorante de la fórmula

25.



30.



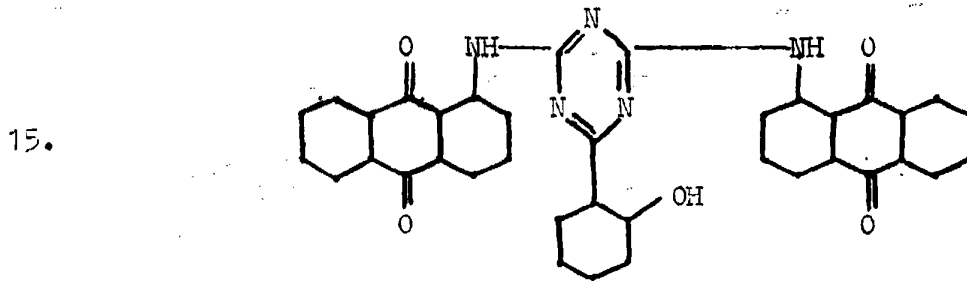
269565

5. se calientan durante 1 hora a 100° en 100 partes de piridina anhidra con 9,6 partes de 3,5-disulfocloruro benzoico. Se separa la piridina por destilación en vacío, se disuelve el residuo a 50° en 500 partes de agua, se neutraliza exactamente la solución con lejía sódica diluída y se evapora en vacío hasta sequedad.

El colorante así obtenido se disuelve muy bien en agua, dando coloración esmerilla.

10. Añiendo a 50° conforme al ejemplo 1, se obtienen tinturas esmerillas de excelentes propiedades de solidez.

Si en lugar del colorante de la fórmula (1) se emplea el colorante de la fórmula



se obtiene un colorante análogo.

20. EJEMPLO 6.

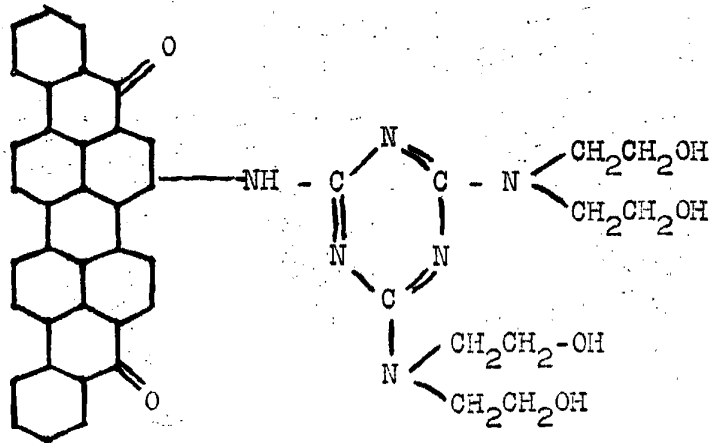
25. 9,4 partes de aminodibenzoantrona se cianuran con 6 partes de cloruro de cianuro en 100 partes de nitrobenzeno a temperatura de 160 a 170°, durante 12 horas y con adición de 0,5 partes de piridina y, después del enfriamiento, se aísla por filtración. El material del filtro de succión se introduce, en pequeñas porciones y a temperatura de 170 a 180°, en 100 partes de dietanolamina y se prosigue agitando a dicha temperatura durante 2 horas. Después del enfriamiento, se vierte en agua y, por filtración, se aísla el producto de condensación, de fórmula

30.

269565



5.



10.

que se lava con agua, luego con acetona y se seca en vacío a 90°.

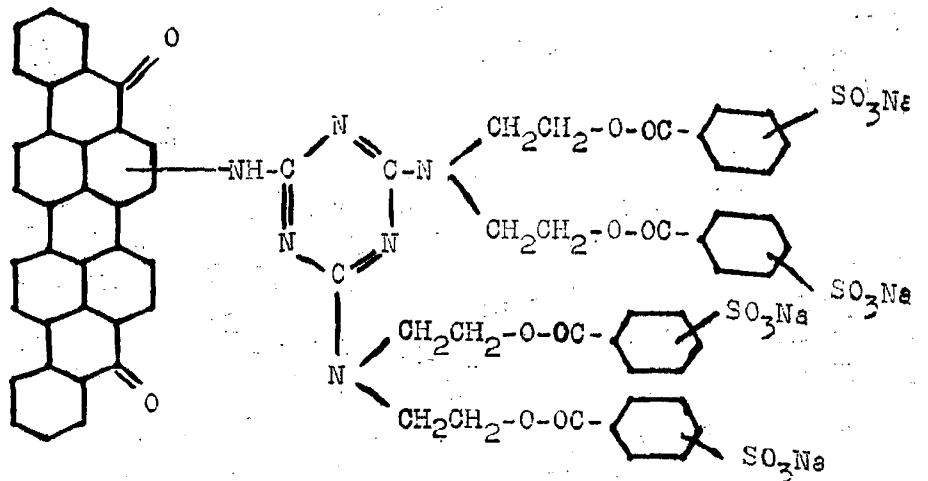
15.

A continuación se disuelven 17 partes de ácido sulfónico de cloruro de benzoilo en 100 partes de piridina seca, se introducen con ligera ebullición 7 partes del producto de condensación antes mencionado y se calienta en reflujo durante 15 horas. Después de separar el disolvente destilándolo en vacío, se disuelve el residuo en 1000 partes de agua y se separa el colorante, por adición de cloruro sódico, de la solución de color pardo, se aisla por filtración y se seca en vacío a 70°.

20.

El nuevo colorante de tina, soluble en agua, y de la fórmula presunta

25.



30.



200505

tiñe el algodón y la celulosa regenerada, en tina de hidrosulfito alcalino, con tonalidades gris-azuladas a negro-azuladas, de muy buenas propiedades de solidez.

5. Si en este ejemplo se reemplaza el ácido sulfónico de cloruro de benzoilo por la misma cantidad de sulfocloruro de ácido m-benzoico, se obtiene un colorante de tina soluble en agua, dotado de análogas propiedades.

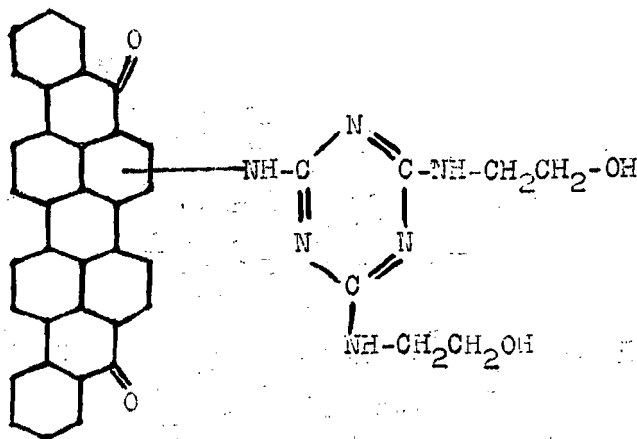
E J E M P L O 7.

10. 9,4 partes de aminodibenzotriena se suspenden con agitación en 200 partes de nitrobenzono seco y se calientan a temperatura de 160 a 170°. A continuación se añade una solución de 6 partes de cloruro de cianuro en 40 partes de nitrobenzono, se trata con 0,5 partes de piridina y se prosigue agitando durante 12 horas a 170°. Después de enfriar hasta temperatura ambiente,

15. se aísla por filtración el producto de la cianuración y se le lava con nitrobenzono. El material del filtro de succión se introduce entonces, en pequeñas porciones y a temperatura de 150 a 160°, en 100 partes de monoetanolamina y se prosigue la agitación a 150° durante 2 horas. Después de enfriar,

20. se vierte en agua y se aísla por filtración el producto de condensación, de la fórmula

25.

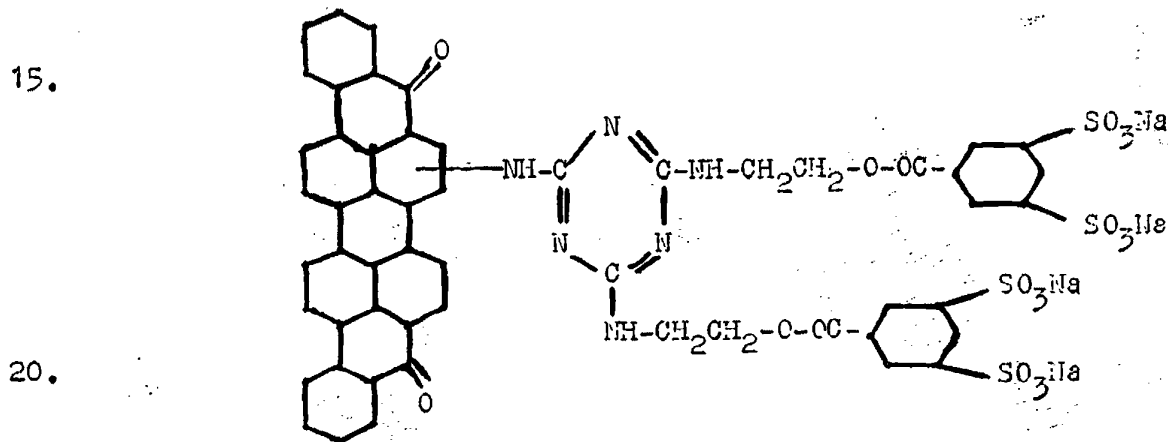


30.



Se lava a fondo con agua, luego con acetona y se seca en vacío a temperatura de 60 a 70°.

5. Seguidamente se calientan hasta ebullición 100 partes de piridina anhidra, se disuelven en ella primeramente 16 partes de 3,5-disulfocloruro benzoico y luego 0,7 partes del producto de condensación antes mencionado y se calienta en reflujo durante 15 horas, con agitación. Después de separar el disolvente destilándolo en vacío, se disuelve el residuo en 900 partes de agua, se le filtra eventualmente de un poco de cieno y se separa del filtrado, por adición de cloruro sódico, el nuevo colorante; se aísla éste por filtración y se le seca en vacío a 80°. El colorante, soluble en agua y de la fórmula presunta



25. tiñe el algodón y la celulosa regenerada, en tina de hidrosulfito alcalino, con tonalidades gris-azuladas a negro-azuladas, de muy buenas propiedades de solidez.

Si en este ejemplo se reemplaza el 3,5-di-sulfocloruro benzoico por la misma cantidad de 3-sulfoclorurobenzoico o por la misma cantidad del ácido sulfónico de cloruro de benzoilo obtenible, según la patente francesa 872 771, por calentamien-

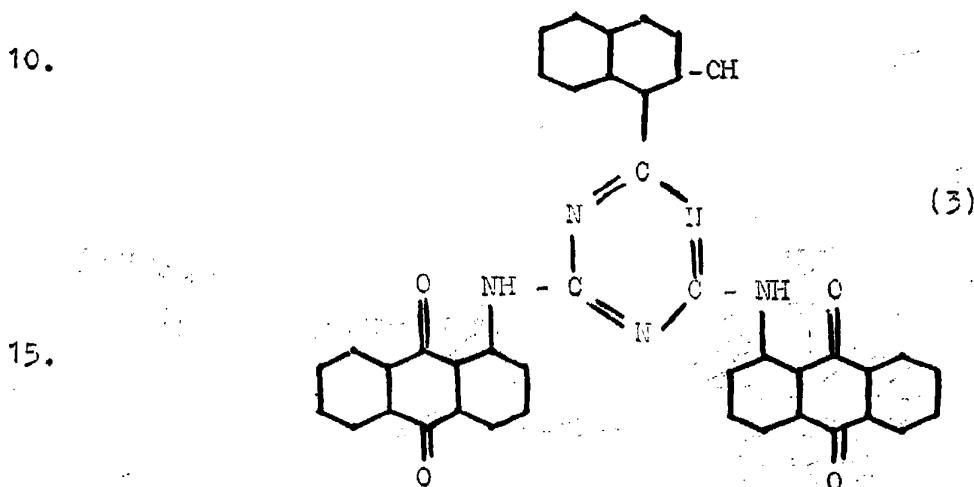


209605

to de cloruro de benzoilo con SO₃, se obtienen colorantes de tina solubles en agua y dotados de propiedades análogas.

EJEMPLO 8.

5. 13,2 partes de ácido sulfónico de cloruro de benzoilo se incorporan a 100 partes de piridina anhidra y se calientan hasta ebullición, removiendo. Luego se incorporan, a temperatura de 100°, 6,7 partes del colorante de la fórmula



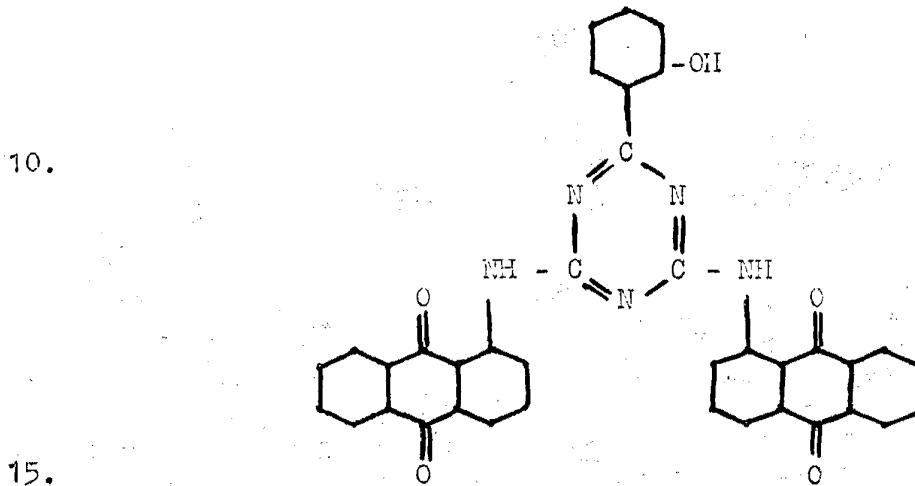
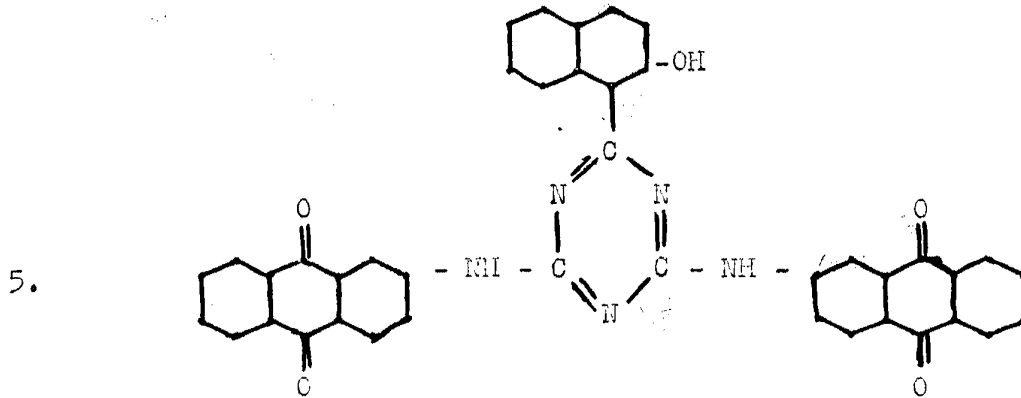
20. y se hierve en reflujo durante 6 horas. Se separa la piridina por destilación en vacío, se disuelve el residuo en unas 1000 partes de agua a 50° y se neutraliza exactamente con lejía sódica diluida. Después se añaden 125 partes de sal común, se separa por filtración el producto precipitado y se seca en vacío a temperatura de 60 a 70°.

25. El colorante así obtenido se disuelve bien en agua, dando coloración amarilla. Tintando con él a 50°, según el ejemplo, se obtienen tinturas amarillas de excelentes propiedades de solidez.

Si en lugar del colorante de la fórmula (3) se emplean los colorantes de la fórmula

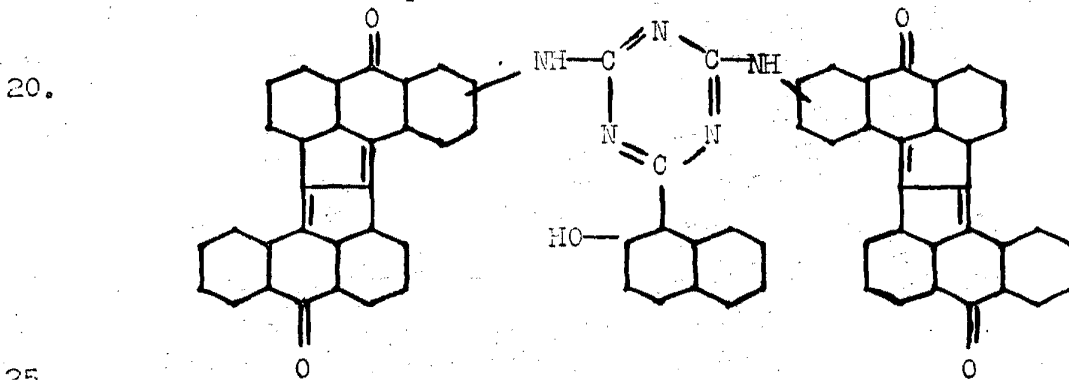


269565



se obtienen colorantes análogos.

Si en lugar del colorante de la fórmula (3) se emplea la cantidad equivalente del colorante de la fórmula



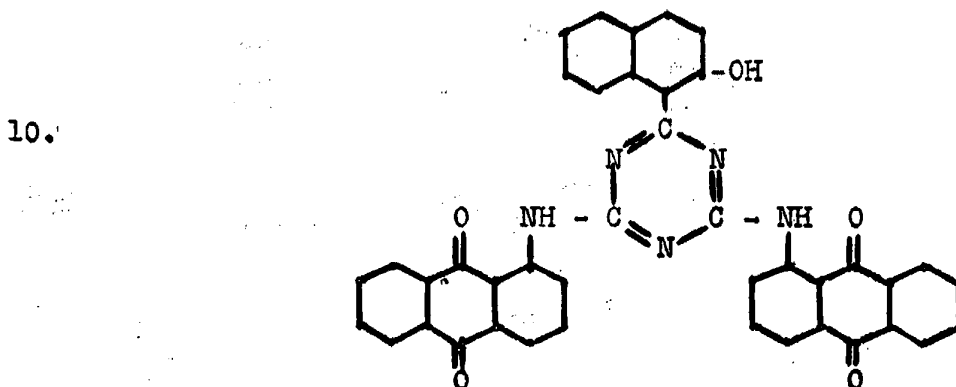


269565

se obtiene un nuevo colorante que tinte el algodón y la celulosa regenerada, en tina de hidrosulfito alcalino, con tonalidades sólidas de color pardo.

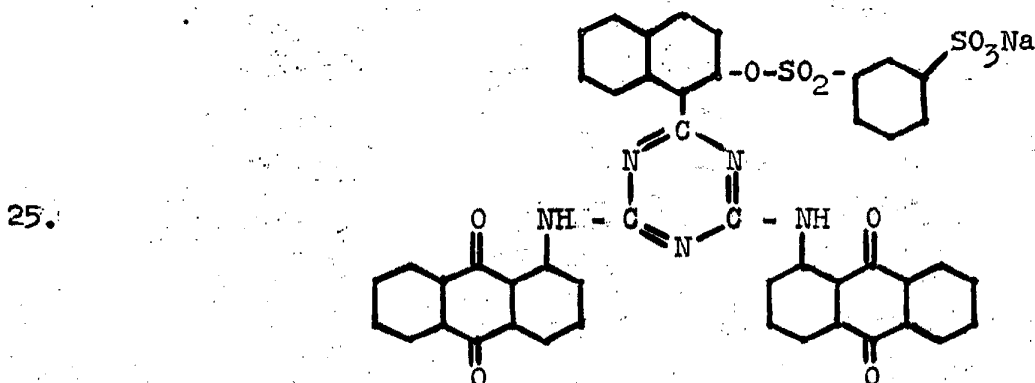
EJEMPLO 9.

5. Se disuelven en 120 partes de piridina anhidra, agitando, 16,5 partes de m-disulfocloruro de benceno. Después de calentar a 100°, se incorporan 6,7 partes del colorante de la fórmula



15. y se calienta durante 8 horas a temperatura de 100 a 110°. Se separa la piridina por destilación en vacío, se suspende el residuo a temperatura de 60 a 70° en unas 1000 partes de agua y se le neutraliza exactamente. Luego se añaden 50 partes de sal común se filtra, se lava con un poco de agua y se seca en vacío a temperatura de 90 a 100°.

20. El nuevo colorante de tina corresponde verosímilmente a la fórmula



30. y da, tiñendo en tina de hidrosulfito alcalino, tinturas amarillas de excelentes propiedades de solidez.

EJEMPLO 10.

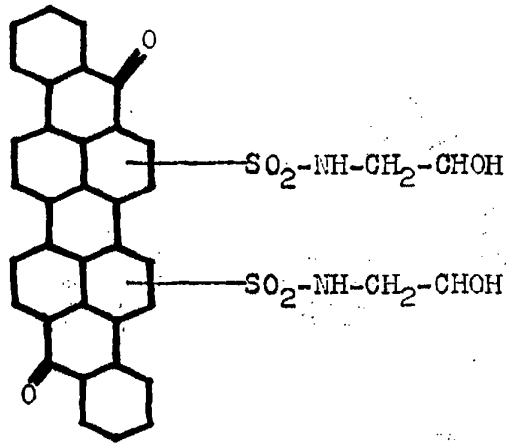
Se disuelven en 100 partes de piridina anhidra, con



209505

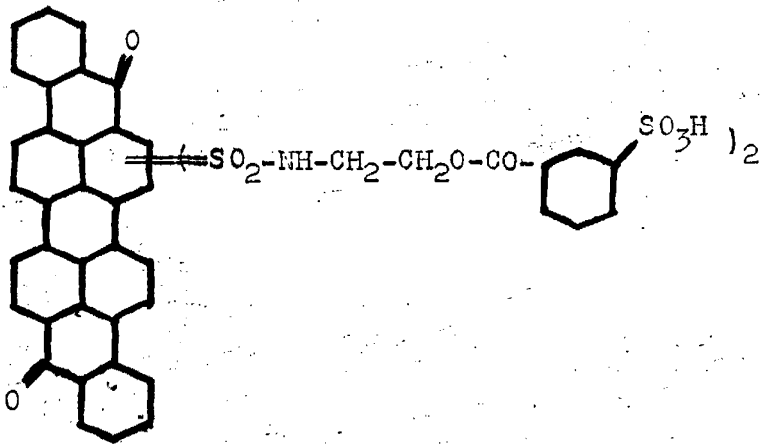
agitación y calentamiento, 11 partes de m-sulfocloruro benzoico.

A 80°, se incorporan 2,3 partes del compuesto de la fórmula



y se calienta durante 2 horas a temperatura de 100 a 110°. Se termina la elaboración en la forma descrita en el ejemplo 1.

5. El nuevo colorante de tina corresponde verosímilmente, en forma de ácido libre, a la fórmula



y se disuelven bien en agua, dando coloración azul. Tiñendo conforme se ha descrito en el ejemplo 1, se obtiene una tintura de color azul violado intenso, con buenas propiedades de solidez.

10.

Si en lugar de 11 partes de m-sulfocloruro benzoico se emplean 8 partes de 3,5-disulfocloruro benzoico.



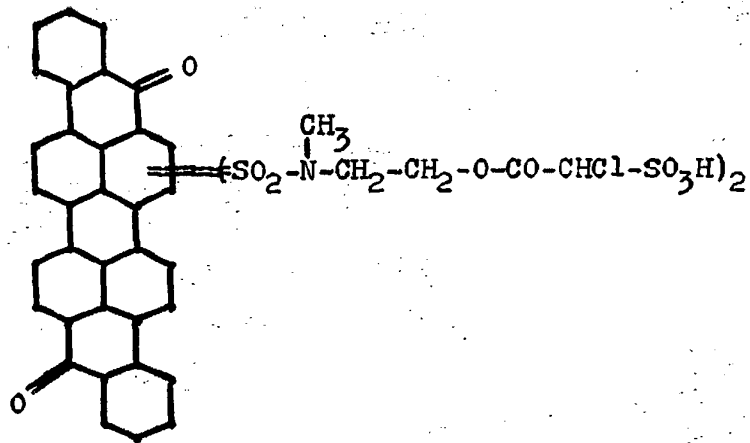
280565

se obtiene un colorante de muy buena solubilidad en agua y dotado de propiedades analógicas.

EJEMPLO 11.

Se incorporan a 125 partes de piridina anhidra 14 partes de ácido sulfocloracético. A temperatura de 35 a 40° y con agitación se introducen en el curso de 1 hora 9 g de fosgeno gaseoso. Se calienta la mezcla a 80° y se incorporan 7,3 partes del colorante de la fórmula 1 (ejemplo 1). A continuación se hierve en reflujo durante 22 horas. Se termina la elaboración tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

10. El nuevo colorante corresponde, en forma de ácido libre, a la fórmula



20. y se disuelve en agua dando coloración azul violada.

Por el procedimiento tintóreo descrito en el ejemplo 1, se obtienen con este colorante tinturas azules que tiran al rojo, intensas y de buenas propiedades de solidez, si se deja remontar la temperatura de teñido, en el curso de la operación, de 60 a 80°.

EJEMPLO 12.

11,3 partes de sulfocloruro del ácido tiofen-2-carboxílico, de punto de fusión 134-135°, se incorporan a 100

30.

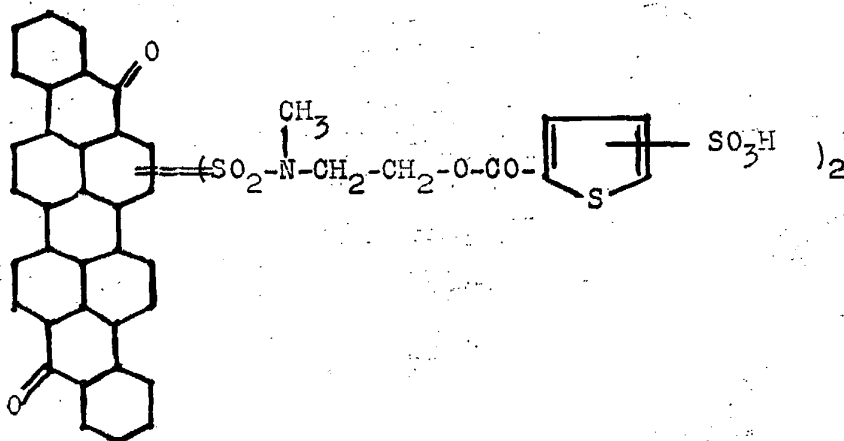
269565



partes de piridina anhidra y se calienta a 80°. Luego se incorporen 3,7 partes del colorante de la fórmula 1 (ejemplo 1) y se hierve en reflujo durante 5 horas. Se termina la elaboración en la forma descrita en el ejemplo 1.

5. El nuevo colorante corresponde en forma de ácido libre a la fórmula

10.



15.

y se disuelve en agua dando coloración azul violada.

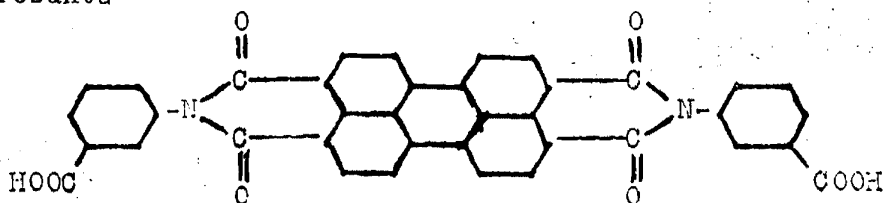
Por el procedimiento tintóreo descrito en el ejemplo 1, se obtienen con este colorante tinturas azules que tiran al rojo, intensas y de buenas propiedades de solidez, si se deja remontar la temperatura de teñido, en el curso de la operación tintórea, de 60 a 80°.

20.

E J E M P L O 13.

12,6 partes del ácido dicarboxílico de la fórmula presunta

25.



se suspenden en 130 partes de nitrobenzeno seco y se tratan con 12 partes de cloruro de tionilo y 0,5 partes de piridina.

30.

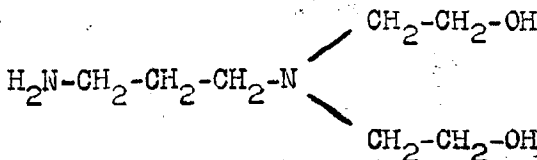
265565



Removiendo, se calienta durante 2 horas a temperatura de 95 a 100°, luego durante 1 hora a temperatura de 130 a 135° y por último durante media hora más a temperatura de 170 a 175°.

5. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se aísla por filtración el cloruro de ácido dicarboxílico y se le lava seguidamente con nitrobenceno seco.

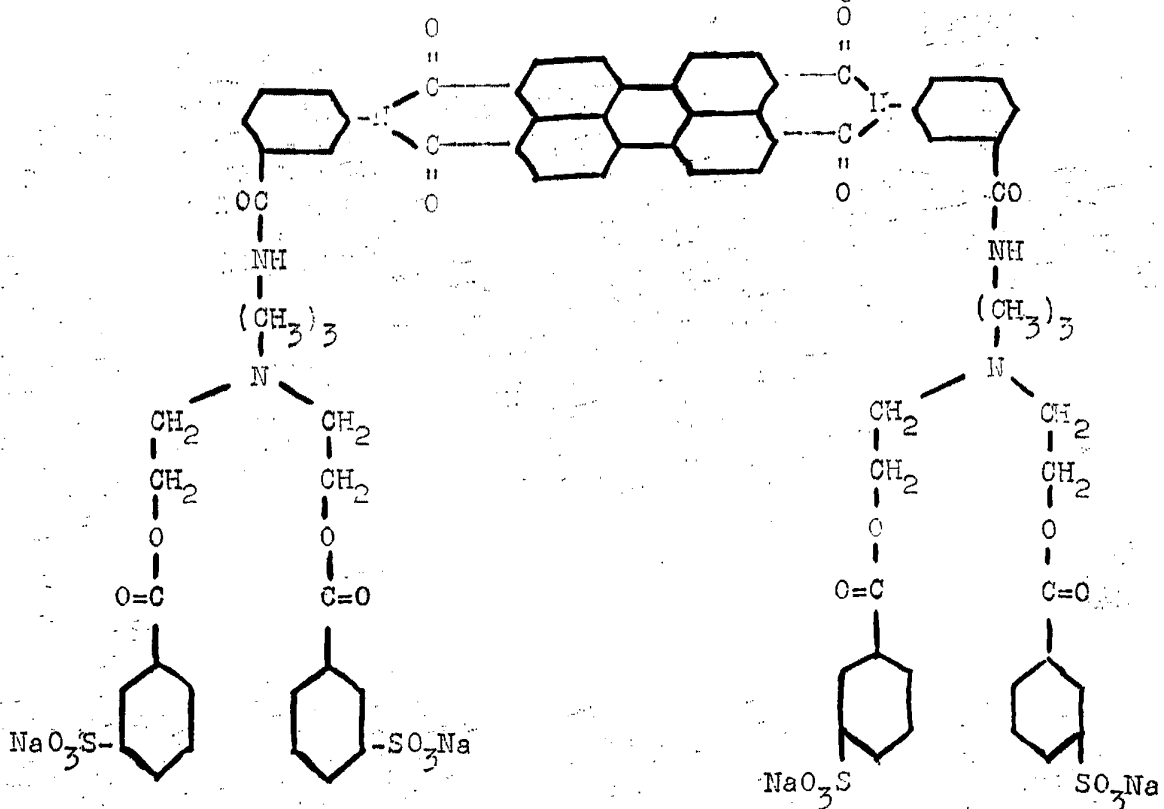
10. El material del filtro de succión, húmedo de nitrobenceno, se vuelve a suspender a continuación en 300 partes de nitrobenceno, y a temperatura de 90° y en el curso de 1 hora se instilan 20 partes de la amida de la fórmula



15. diluida con 20 partes de cloroformo. Se prosigue la agitación durante 10 horas más a temperatura de 95 a 100°, se aísla, después del enfriamiento, por filtración, se lava con acetona y luego con agua y se seca en vacío, a 80°, el producto de la condensación.

20. A continuación se calientan hasta ebullición 120 partes de piridina anhidra, se disuelven primeramente en ella 16 partes de 3-sulfocloruro de ácido benzoico, se incorporan luego 7 partes del producto de condensación antes mencionado y se calienta en reflujo durante 16 horas, removiendo. Después de separar el disolvente por destilación en vacío, se disuelve el residuo en 800

25. partes de agua, se filtra eventualmente de un poco de cieno y se precipita del filtrado, por adición de cloruro sódico, el nuevo colorante, de la fórmula presunta



que seguidamente se aísla por filtración y se seza en vacío a 70°.

Este colorante, soluble en agua, tinte el algodón y la celulosa regenerada, en tina de hidrosulfito alcalino, con tonalidades rojas de muy buenas propiedades de solidez frente a la mojadura.

5.

Si en este ejemplo se reemplaza el 3-sulfocloruro benzoico por la misma cantidad de 3,5-disulfocloruro benzoico o por la misma cantidad del ácido sulfónico de cloruro de benzoilo, obtenible, según la patente francesa 872 771, por calentamiento de cloruro de benzoilo con SO₃, se obtienen colorantes de tina de propiedades semejantes.

10.



209502

El ácido dicarboxílico empleado en este ejemplo como material de partida puede obtenerse por calentamiento durante varias horas de dianhídrido de ácido perilen-tetracarboxílico y ácido m-aminobenzoico, en la proporción 1:4, en dietilanilina hirviente.

5.

E J E M P L O 14.

3,6 partes del colorante de la fórmula

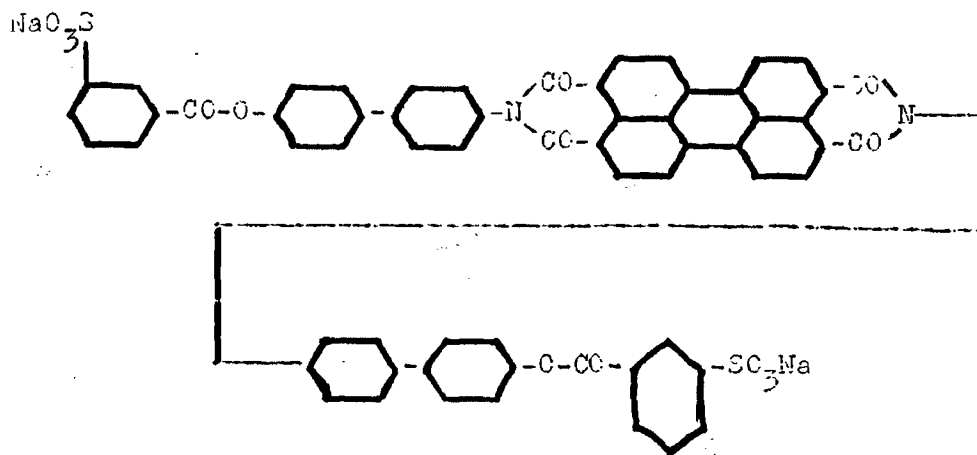


se hierven en reflujo, durante 22 horas, junto con 11 partes de m-sulfocloruro benzoico, en 100 partes de piridina anhidra. Se separa el producto por filtración, se suspende el residuo en unas 1000 partes de agua a temperatura de 40 a 50° y se neutraliza con lejía sódica. Después de añadir 50 partes de cloruro sódico, se separa por filtración el producto precipitado y se le seca en vacío.

15.

20.

El colorante así obtenido corresponde verosímilmente a la fórmula



25.

30.



209505

y tinte las fibras de celulosa, en tinte de hidrosulfito alcalino, con tonalidades rojas.

= . =



239565

N O T A

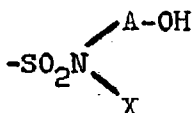
Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades de las patentes suizas Nº 8897/60 del 5 de agosto de 1.960, Nº 11524/60 del 14 de octubre de 1.960 y Nº 8239/61 del 13 de julio de 1.961, existiendo en todas ellas unidad de invención.

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina, caracterizado por el hecho de que se acilan colorantes de tina que presentan por lo menos un grupo oxígeno externo con un agente cesionario de un radical acilo orgánico que contiene por lo menos un grupo ácido acuosolubilizante.

10. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se parte de colorantes que presentan por lo menos un grupo oxígeno alifático.

20. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se parte de colorantes que presentan por lo menos un grupo oxígeno que se halla en un radical arilo externo.

25. 4. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se parte de colorantes que contienen el radical de la fórmula





269565

en la que

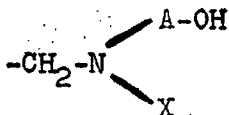
A significa un radical alifático, en particular un grupo alqueno, y

X significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo o un radical de la fórmula -A-OH.

5.

5. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se parte de colorantes que contienen por lo menos un radical de la fórmula

10.

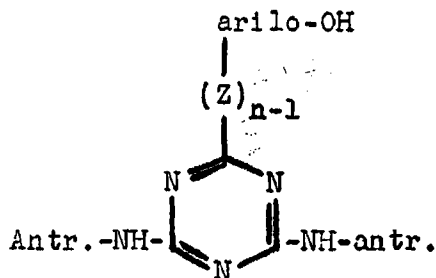


en la que A y X tienen el significado indicado antes.

15.

6. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por el hecho de que se parte de colorantes de la fórmula general

20.



en la que

25.

antr. significa un radical antraquinónico,

Z significa un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo -NH-, -N(alkilo)- o SO₂,

n significa 1 o 2, y

30.

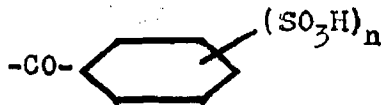
el grupo OH se halla de preferencia en posición orto respecto al radical triazínico.



7. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que se emplea un agente que cede el radical de un ácido carboxílico.

5. 8. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que se emplea un agente de acilación provisto de grupos de ácido sulfónico.

10. 9. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que se emplea un agente de acilación que cede el radical de la fórmula



en la que n significa un número por valor de 1 a 3.

20. 10. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho de que la acilación se efectúa en un disolvente orgánico.

11. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que la acilación se efectúa a temperatura elevada en una base piridínica.

25. 12. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por el hecho de que se emplea, por un grupo oxi externo, por lo menos un mol del agente de acilación.

30. 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, en el que se obtienen colorantes de tina que contienen por

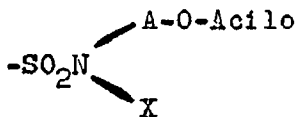


lo menos un grupo oxi externo, esterificado por un radical acilo orgánico que presenta por lo menos un grupo ácido acu-solubilizante.

5. 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que los colorantes de tina contienen por lo menos un grupo oxi alifático, esterificado por un radical acilo orgánico que presenta por lo menos un grupo ácido acu-solubilizante.

10. 15. Procedimiento, según la reivindicación 13, en el que los colorantes de tina contienen por lo menos un grupo oxi que se halla junto a un radical arilo externo y está esterificado por un radical acilo orgánico que presenta por lo menos un grupo ácido acu-solubilizante.

15. 16. Procedimiento según las reivindicaciones 13 a 15, en el que los colorantes de tina contienen por lo menos un radical de la fórmula



20. en la que

A significa un radical alifático, en particular un radical alkileno,

acilo significa un radical acilo orgánico que presenta por lo menos un grupo ácido acu-solubilizante, y

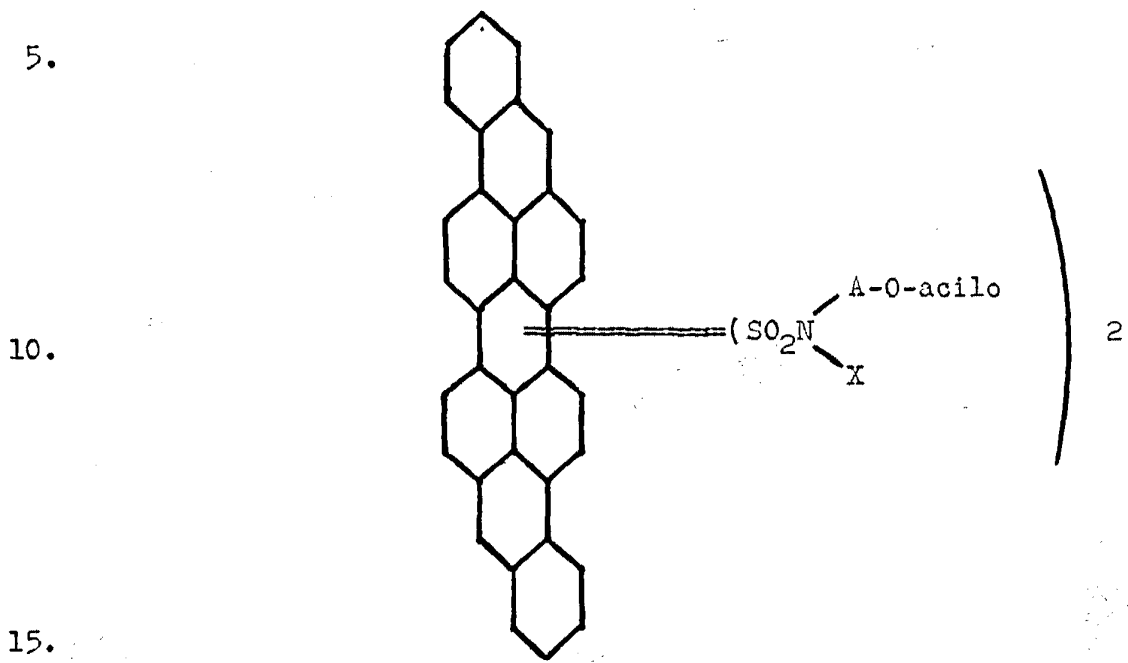
25.

X significa un átomo de hidrógeno, un radical alkilo o un radical de la fórmula -A-O-acilo.

209505



17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que los colorantes de tina presentan la fórmula



en la que

A significa un radical alifático, en particular un radical alquilo,

20. acilo significa un radical acilo orgánico que presenta por lo menos un grupo acilo acuoso-solubilizante, y

X significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo o un radical de la fórmula -A-O-acilo.

25. 18. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que los colorantes de tina contienen por lo menos un radical de la fórmula

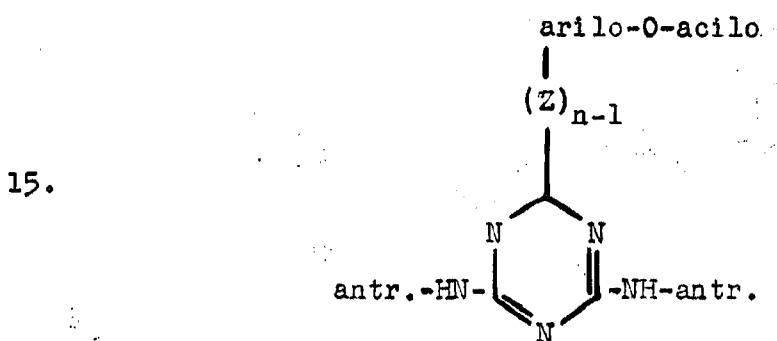




269565

en la que

- A significa un radical alifático, en particular un radical alquilo,
- acilo significa un radical acilo orgánico que presenta por lo menos un grupo ácido acuoso-solubilizante y
- 5. X significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo o un radical de la fórmula -A-O-acilo.
- 10. 19. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que los colorantes de tina presentan la fórmula



- 20. en la que
 - acilo tiene el significado indicado antes,
 - antr. significa radicales de antraquinona,
 - Z significa un átomo de oxígeno o de azufre, o un grupo -NH-, N(alkilo)- o SO₂,
 - 25. n significa 1 o 2, y
- el grupo O-alkilo se halla de preferencia en posición orto respecto al radical triazínico.

- 30. 20. Procedimiento según las reivindicaciones 13 a 19, en el que los colorantes de tina contienen como radical

269565



acilo orgánico un radical de ácido carboxílico.

21. Procedimiento según las reivindicaciones 13 a 20, en el que los colorantes de tina contienen como grupos ácidos acuosolubilizantes grupos de ácido sulfónico.

5. 22. Procedimiento según las reivindicaciones 13 a 21, en el que los colorantes de tina contienen como radicales acilo acuosolubilizantes radicales de la fórmula



en la que n significa un número por valor de 1 a 3.

15. 23. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y cinco páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 4 de agosto de 1.961.

20. CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES

P.P.

