

280613



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

Son conocidos colorantes de tina que contienen grupos sulfónicos y/o carboxílicos, que contiene grupos carbamido especialmente grupos arilamino. Ahora se ha observado que se pueden preparar, sin perder las propiedades valiosas de estos colorantes conocidos, igualmente colorantes de tina hidrófilos, pero carecen de carbamida, es decir colorantes sin grupos -NH-CO-, que muestran grupos hidrófilos y que no obstante suministran tinturas sólidas, cuando se forma la estructura de acuerdo con el invento.



280613

- La presente invención se refiere por consiguiente a nuevos colorantes de tina antraquinónicos, que contienen por lo menos un grupo sulfónico y/o carboxílico, pero que están exentos de grupos de amida carboxílica, y muestran por lo menos un anillo triazínico, cuyos 3 átomos de carbono llevan cada uno un grupo arilamino, de los cuales por lo menos uno se deriva de una amina tinable. Pueden estar presentes varios anillos triazínicos de esta clase en los colorantes de tina de acuerdo con la invención.
- 5.
10. El concepto "colorantes de tina antraquinónicos" abarca los colorantes de la serie antraquinónica, que por reducción se convierten a una forma llamada "leuco" o "de tina" que presenta mejor afinidad para las fibras de celulosa natural o regenerada que la forma no reducida y la cual puede reducirse por oxidación al sistema cromóforo original. Bajo colorantes a la tina de la serie antraquinónica cabe entender no solamente derivados con anillos de 9, 10-dioxoantraceno puro, sino también los que contienen radicales tiofantrónicos y análogos, así como derivados triazínicos, los anillos 9,10-dioxoantracénicos que contienen otros anillos carbonílicos y heterocíclicos juxta- e intra-condensados, muestran contener sobre todo dos o más unidades de antraquinona.
- 15.
- 20.
25. Como ejemplos de radicales antraquinónicos, que pueden estar enlazados en el núcleo triazínico sobre un grupo amino especialmente sobre un puente NH, cabe mencionar los siguientes:
30. antrapirimidinas,  
antrapiridonas,



780613

- isotiazolantronas,
- quinazolinantraquinonas,
- oxozolantraquinonas,
- tiazolantraquinonas,
- 5. oxodiazolantraquinonas,
- antraquinononil triazoles,
- pirazolantraquinonas,
- dipirazolantraquinonas
- pirazinoantraquinonas
- 10. azobenzantronas
- antraquinonacridonas,
- indantronas,
- tioxantonantraquinonas,
- antrimidas,
- 15. antrimido carbazoles,
- dihidroacridinas,
- antantronas,
- pirentronas,
- dibenzopirenquinonas,
- 20. dibenzantronas,
- isodibenzantronas,
- flavantronas,
- acediantronas,
- compuestos ftaloilicos de
- 25. hidrocarburos di- y poli-nucleares,
- así como colorantes de tina sulfurosos, obtenidos de deriva-  
dos antraquinónicos, mono- o polinucleares por un proceso  
de sulfuración.
- 30. Los colorantes pueden contener además de por lo me-  
nos un grupo sulfónico y/o carboxílico, todavía los susti-



280613

5. tuyentes usuales en colorantes de tina, como por ejemplo átomos de halógeno, grupos alcoxi, grupos alquilo, grupos de amida sulfónica, grupos sulfónicos y similares, así como sustituyentes reactivos, pero no grupos de amida carboxílica, es decir ni grupos acilamino, ni radicales de pirimidina y triazina halogenados. Bajo grupos sulfónicos son aquí de comprender grupos sulfónicos estables, que no son desdoblebles en la tina.

10. Especialmente son interesantes los colorantes de tina de esta clase, que muestran como únicos sustituyentes conteniendo azufre, grupos sulfónicos.

Se llega a los nuevos colorantes:

15. a) si se trata con agentes sulfonantes, hasta la introducción de un grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  por lo menos, un colorante de tina antraquinónico, carece de grupos carbamido, y que presenta por lo menos un anillo triazínico, cuyos 3 átomos de carbono llevan cada uno un grupo arilamino, de los cuales por lo menos uno se deriva de una amina tinal, o bien

20. b) si se somete a hidrólisis un colorante de tina antraquinónico carente de grupos carbamido y que presente por lo menos una agrupación transformable por saponificación en un grupo carboxílico o bien sulfónico, especialmente un grupo de haluro sulfónico, y por lo menos un anillo triazínico,  
25. cuyos 3 átomos de carbono llevan cada uno un grupo arilamino, de los cuales por lo menos uno se deriva de una amina tinal, o bien

30. c) si se condensa, de forma que se originen productos de condensación deshalogenados cuyos átomos de carbono del



280613

- anillo triazínico llevan todos un grupo arilamino, una antraquinona carente de grupos carbamido o bien un colorante de tina antraquinónico carente de grupos carbamido, que muestra por lo menos un grupo amino acilable y eventualmente por lo menos un grupo carboxílico y/o sulfónico, con triazinas halogenadas que muestran eventualmente por lo menos un grupo carboxílico y/o sulfónico,
5. o bien
10. d) si se condensan con aminas carboxílicas y/o sulfónicas hasta la sustitución de los átomos de halógeno por grupos amino, antraquinonas carentes de grupos carbamido y que muestran por lo menos una 1,3,5-triazina conteniendo halógeno.
15. Para la modalidad de realización a) del procedimiento que aquí se expone entran en consideración como materiales de partida los colorantes de tina carentes de grupos acilamino y que presentan por lo menos un anillo triazínico, cuyos 3 átomos de carbono llevan cada uno un grupo arilamino, de los cuales por lo menos uno se deriva de una amina tina-
20. ble; como colorantes de tina de esta índole cabe mencionar sobre todo los que presentan un puente arilamino-1,3,5-triazínico entre dos núcleos de partida merecen mencionarse, verbigracia, los compuestos de la fórmula

25.



en la que

A significa un radical antraquinónico, y

30.



280613

5. D significa un radical arilamino-1,3,5-triazínico carente de halógeno, que muestra un grupo fenilamino o un sustituyente policíclico, por ejemplo un grupo naftilamino, difenilamino o especialmente pirenilamino.

La sulfonación de estos colorantes de tina puede efectuarse por métodos ya de sí usuales, por ejemplo mediante calentamiento con oleum o en ácido sulfúrico.

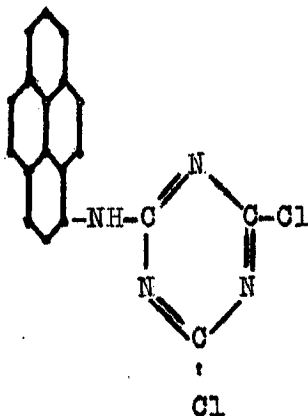
10. Por tratamiento con ácido clorosulfónico se obtienen cloruros sulfónicos que, conforme a la modalidad de realización b) del procedimiento aquí expuesto, pueden transformarse por hidrólisis, por ejemplo mediante hidróxidos alcalinos o carbonatos alcalinos en medio acuoso, en colorantes de tina de este invento.
- 15.

20. Para la modalidad c) del procedimiento aquí expuesto entran en consideración como materiales de partida aminoantraquinonas y colorantes de tina antraquinónicos que no tienen ningún grupo carbamido, pero eventualmente presentan ya los grupos de ácido sulfónico y/o carboxílico característicos de los colorantes de este invento y, adicionalmente, todavía un grupo amino con un átomo de hidrógeno reaccionable.

25. La condensación con triazinas halogenadas, que eventualmente contienen grupos sulfónicos, sobre todo mono-, di- y tri-cloro-1,3,5-triazinas, por ejemplo los compuestos 2-fenilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazínicos o el compuesto de la fórmula



5.



10.

15.

y derivados correspondientes que contienen grupos carboxílicos y/o sulfónicos, debe efectuarse, como se comprende, en condiciones que no ocasionen ningún desdoblamiento de los grupos sulfónicos en los materiales de partida, o en el caso que no existan grupos sulfónicos en los materiales de partida, con introducción posterior de uno por lo menos de dichos grupos, por ejemplo mediante ácido sulfúrico o bien oleum.

20.

Si los colorantes de tina sin carbamida contienen un anillo triazínico y por ejemplo un átomo de cloro o bromo sustituible, se puede condensar este mediante reacción con aminas, que muestran un grupo sulfónico y/o carboxílico, por ejemplo ácidos aminobenzosulfónicos, aminobenzo-carboxílicos o aminonaftalensulfónicos.

25.

30.

Los colorantes obtenidos conforme al procedimiento de este invento son nuevos. Son particularmente interesantes los que contienen por lo menos dos unidades antraquinónicas de 4 anillos juxtacondensados. Sirven para teñir los



28013

- más diversos materiales, pero en particular para teñir o estampar materiales textiles de celulosa natural o regenerada por los procedimientos acostumbrados de tinte en tina y estampación. Las tinturas y estampados que con ellos se obtienen se distinguen por excelente solidez a la luz y a la mojadura.
5. Las tinturas obtenidas en los colorantes de este invento que presentan por lo menos dos unidades antraquinónicas son también sólidas a la limpieza en seco y a la migración. Los tejidos teñidos pueden por lo tanto estratificarse con resinas artificiales, por ejemplo con cloruro de polivinilo, sin que el colorante emigre hacia dentro del plástico, cosa importante sobre todo para la preparación de cueros artificiales.
10. En comparación con los colorantes de tina clásicos, los colorantes de este invento presentan la ventaja de mejor capacidad de igualación y penetración tintórea; en el tinte con aparatos no dan, aunque se llega a formar espuma, tinturas defectuosas por segregación de colorante reoxidado, y la pigmentación necesaria con los colorantes de tina clásicos en el tinte de cuerpos devanados, por ejemplo bobinas cruzadas o trictos en la devanadora, huelga por completo con los colorantes de este invento; se les puede emplear además en forma de soluciones en el procedimiento de fulardeo, de rápido transcurso, y no requieren ninguna forma comercial de dispersión fina ni tampoco ninguna forma de pasta especial, de modo que desaparecen las desventajas asociadas con esto (inestabilidad de la pasta, polvo y necesidad de una o más operaciones para preparar los polvos en dispersión fina). Por último, se pueden tinar por lo
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



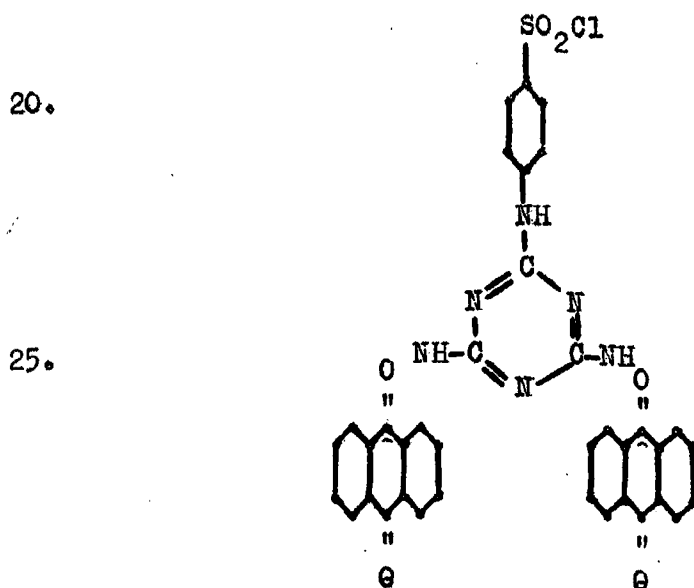
28063

5. general con gran facilidad, a menudo ya a temperatura ambiente y eventualmente con agentes reductores suaves. Manifiestan muy buena estabilidad en la tina y da, en especial sobre la celulosa regenerada, tinturas intensas y muy iguales, que amenudo muestran el mismo matiz que las tinturas de algodón correspondientes.

10. En los ejemplos que siguen, las partes, mientras no se indique lo contrario, significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas se indican en grados Celsius. Entre las partes en peso y en volumen existe la misma relación que entre el gramo y el milímetro.

15. EJEMPLO 1.

4 partes del colorante de la fórmula





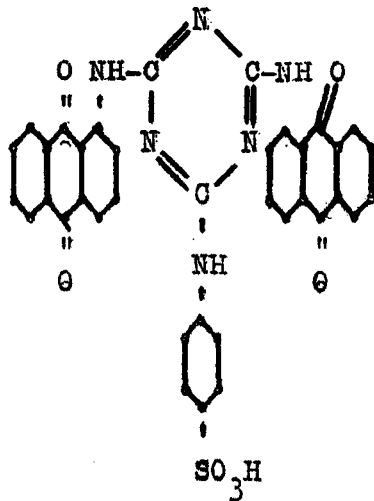
280613

se suspenden en forma finamente dividida en 300 partes de agua, se adicionan bajo agitación a 50-60°, en 6 partes en volumen de una solución de hidróxido sódico al 30% y 8 partes de ditionito sódico. La tina originada se mantiene durante

5. 1 hora a 50-60°. Luego se hace pasar durante 1 hora aire; el producto precipitado, se filtra y se seca bajo vacío.

El nuevo colorante corresponde como ácido libre de la fórmula

10.



15.

20.

y dá según el método de teñido abajo mencionado, coloraciones amarillas de buena solidez.

25.

Receta de teñido:

2 partes del colorante se suspenden en 500 partes de agua a 60°C. El colorante suspendido se tina en un baño de color que contiene 20 partes de lejía de sosa al 30% y 12 partes de bisulfito sódico en 3500 partes de agua. Se tra-

30.



280613

tan con un buen baño a 50°C. en este baño de color, 100 partes de algodón y se tñe durante 45 minutos a 50°C. Después de 10 minutos de duración del teñido, se adicionan 60 partes de cloruro sódico y tras 20 minutos de duración del teñido se adicionan otras 60 partes de cloruro sódico. Luego se saca el algodón del baño, se oxida, neutraliza, enjabona cuidadosamente hirviendo, se enjuaga en agua caliente y fría y se seca.

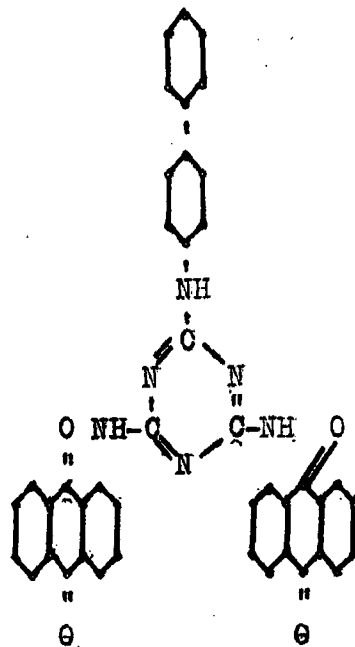
10. EJEMPLO 2.

6,9 partes del colorante de la fórmula

15.

20.

25.



30.

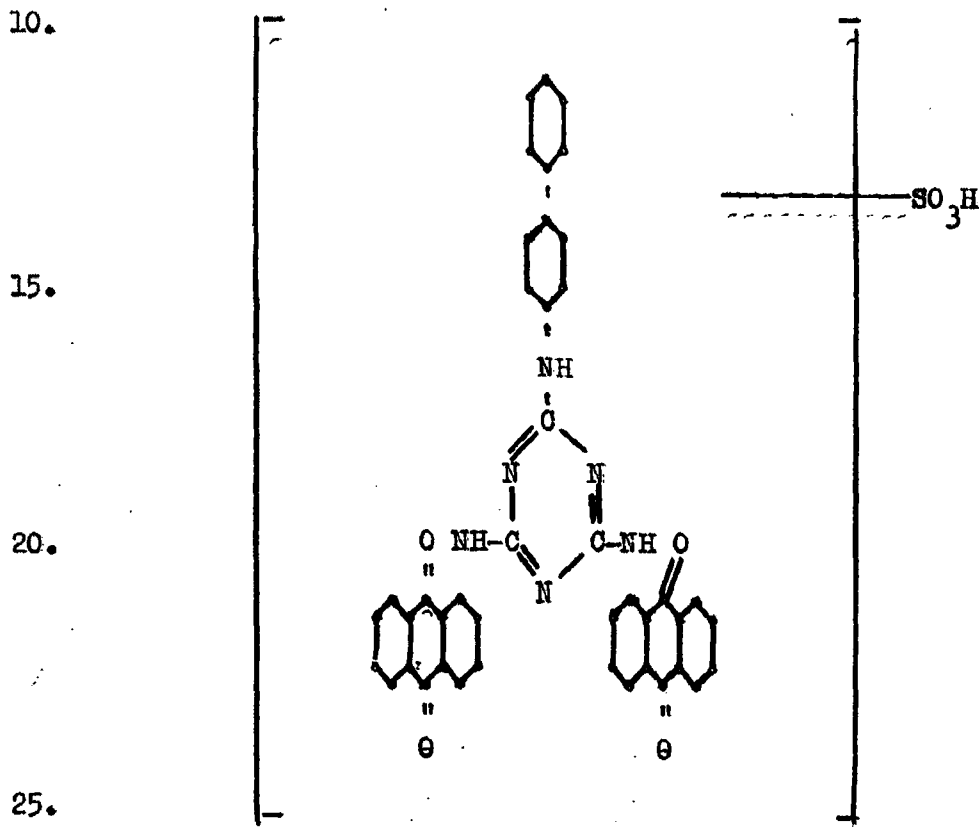
se introducen en 190 partes de oleum de un contenido SO<sub>3</sub> del 2% y se deslíe durante 20 minutos a temperatura ambiente.



# 280613

5. Luego se vierte la solución sobre unas 1000 partes de hielo, el producto precipitado se separa mediante filtración, se suspende entre 60 y 80° en aproximadamente 1000 partes de agua y se neutraliza con lejía de sosa. Tras la adición de 50 partes de cloruro sódico se separa el producto mediante filtración y se seca bajo vacío.

El nuevo colorante de tina soluble en agua, así obtenido corresponde como ácido libre de la fórmula



30. De acuerdo con la prescripción de tejido del ejemplo 1, se obtienen con este colorante, coloraciones amarillo-doradas fuertes de solidez característica.



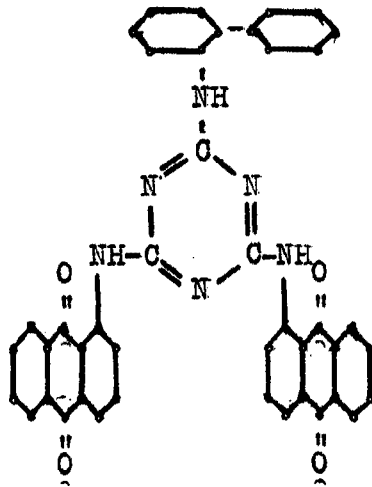
# 280613

Si se utiliza en este ejemplo en lugar del primer compuesto citado, el colorante de la fórmula

5.

10.

15.



20.

y se agita durante 2 horas así a temperatura ambiente, se obtiene un colorante soluble en agua que es una mezcla de ácidos mono y disulfónico y que de acuerdo con la prescripción de tejido del ejemplo 1, dá coloraciones amarillas de buena solidez al lavado.

25.

EJEMPLO 3.

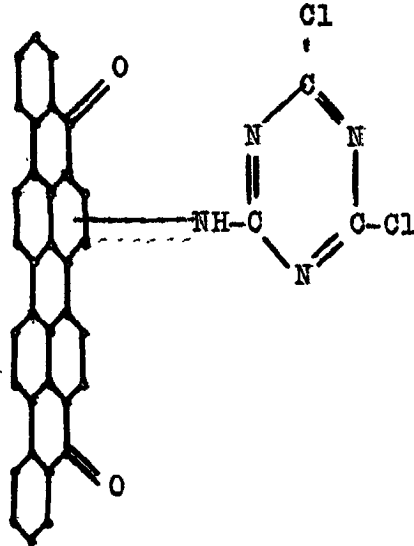
5. partes del producto de cianuración de la fórmula



250613

5.

10.



15. se suspenden en 100 partes de nitrobenceno seco y se calienta a 160°. A esta suspensión, se adiciona una solución de 13,5 partes de t-amidodifenil en 50 partes de nitrobenceno y se condensa durante 6 horas bajo agitación a 180-190°, bajo adición de 0,2 partes de piridina. Después del enfriado a temperatura ambiente, se aísla el colorante mediante filtración, se lava con nitrobenceno, alcohol y agua y luego se seca en vacío a 70°.

20. 5,7 partes del producto de condensación así obtenido se introducen a temperatura ambiente en pequeñas partes en 100 partes de oleum de un contenido en SO<sub>3</sub> del 1% y se agita durante 3 horas. Luego se reparte la masa de sulfonación sobre hielo y se filtra la suspensión de colorante. Lo precipitado se lava cuidadosamente con agua y luego se introduce en una solución de 10 partes en volumen de solución de hidróxido sódico al 30% y 8 partes de bisulfito sódico en 500 partes de agua y se agita entre 40 y 45° largo tiempo,



28602

hasta que se obtiene una solución de tina. El colorante se reoxida luego insuflando aire y se aísla mediante filtración. La torta de mucosidad húmeda se empasta con 5,7 partes de dioctilmetanedisulfonato sódico y se vaporiza en vacío a 60° hasta secado.

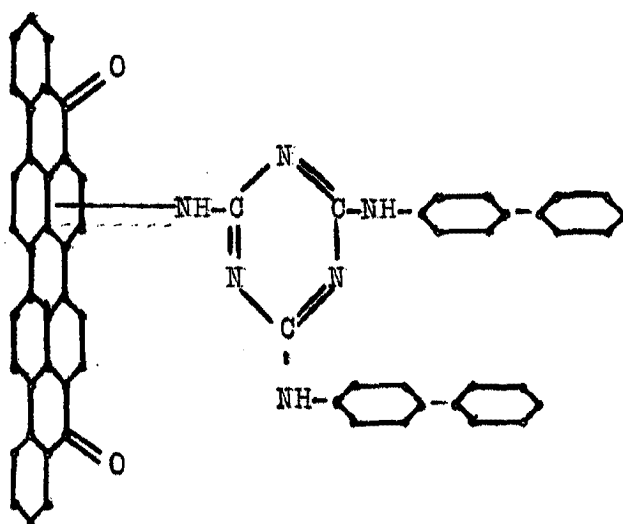
5.

El colorante soluble en agua así originado es una mezcla de los ácidos mono y disulfónicos del colorante de la fórmula

10.

15.

20.



25.

y tiñe algodón y celulosa regenerada en la tina bisulfito alcalina en tonos grises verdosos a oscuros de solidez característica.

30.



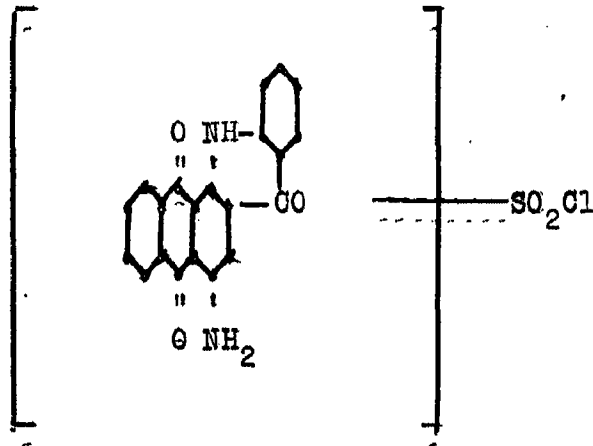
280613

EJEMPLO 4.

4,38 partes del cloruro sulfónico de la fórmula

5.

10.



15.

y 1,72 partes de 2-(2'-cloro-5'-trifluorometilfenilamino)-  
 -4,5-dicloro-1,3,5-triazina, se agitan 18 horas a 130-135°  
 en 85 partes de nitrobenzono seco. Después del enfriado de  
 la mezcla se succiona el producto intermedio del colorante,  
 se lava con benceno y se seca. Mediante entinado y precipi-  
 tado por sales se obtiene el colorante de la fórmula

25.

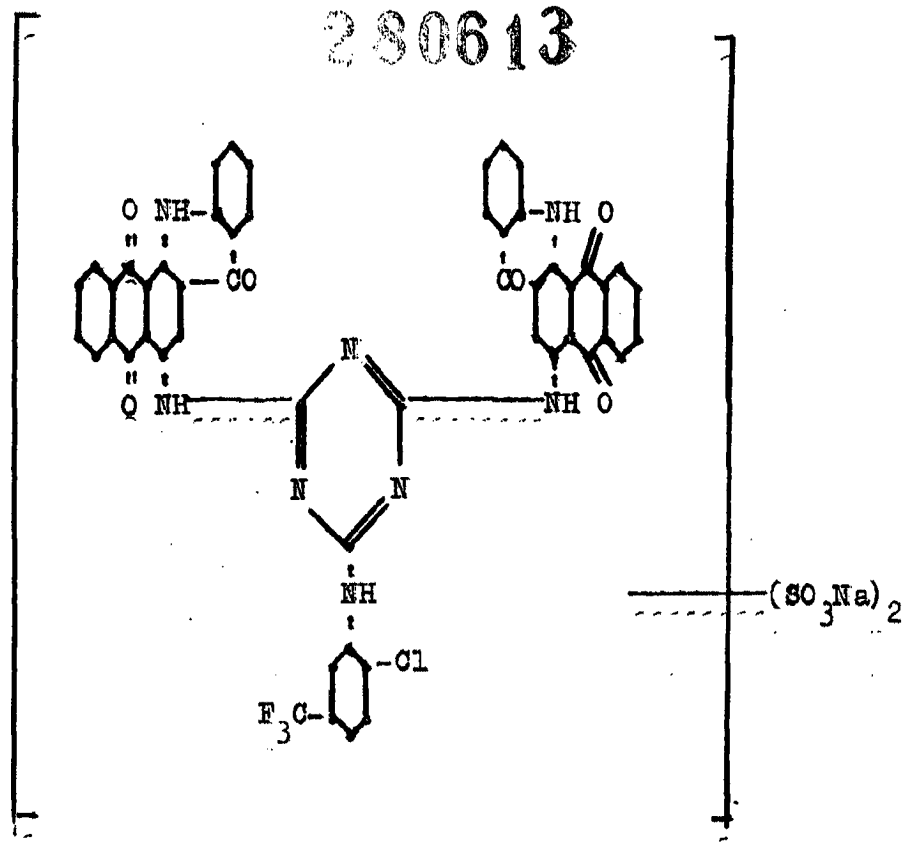


280613

5.

10.

15.



20.

El colorante tiñe algodón en la tina en tonos azules de buenas propiedades de solidez.

25.

El cloruro sulfónico utilizado, puede obtenerse mediante una hora de tratamiento de 4-aminoantraquinon-1,2-benzatridona con oleum al 20% en presencia de ácido bórico y sulfato de mercurio a 60° y transformación del ácido sulfónico obtenido en el cloruro sulfónico mediante ácido clorosulfónico a 60°.

30.



280613

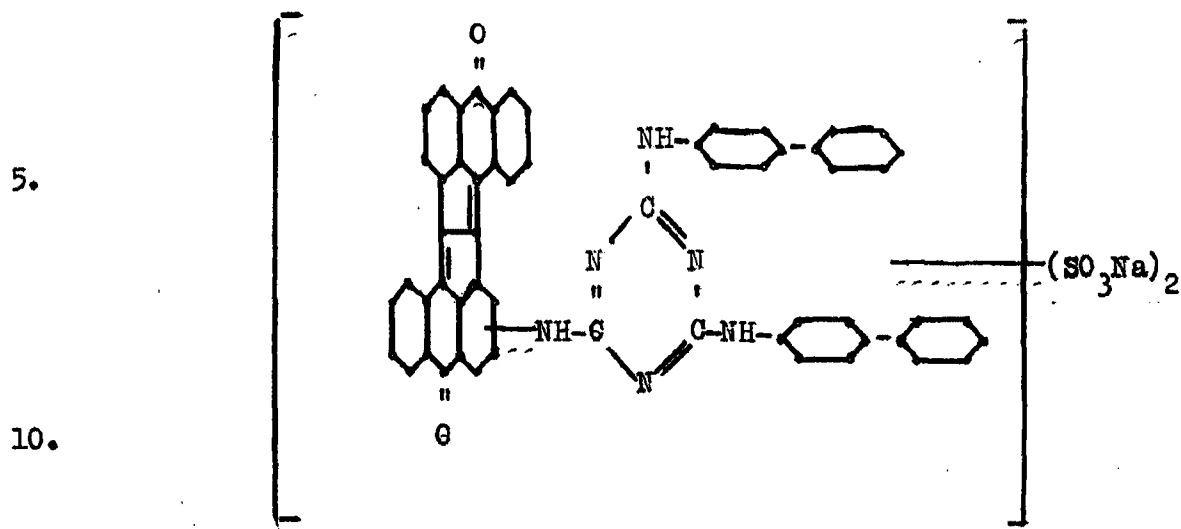
EJEMPLO 5.

- 4,21 partes de monoaminoacidiantrona, se muelen durante 12 horas en un molino de bolas en 120 partes en volumen de nitrobenzono seco y la pasta originada se enjuaga con 100 partes en volumen de nitrobenzono exento de agua en el recipiente de reacción. Después de la adición de 3,2 partes de piridina exento de agua y 3 partes de cloruro de triclorógeno, disuelto en 30 partes en volumen de nitrobenzono seco, se calienta entre 170 y 180° y se deslía durante 30 horas a esta temperatura. Después del enfriado se aísla el producto de cianuración mediante filtración, se lava con nitrobenzono y se suspende de nuevo en 100 partes en volumen de nitrobenzono seco. Después se añaden 0,2 partes de piridina exenta de agua y 13,5 partes de 4-aminodifenilo y se agita durante 6 horas entre 180 y 190°. Después del enfriado se succiona el colorante precipitado, se lava dos veces seguidas con nitrobenzono, alcohol y agua y se seca a 60° en vacío. El producto se sulfona en ácido sulfúrico con un contenido en  $\text{SO}_3$  libre del 1% durante 5 horas a 30° y se elabora en forma usual.

El colorante tiene como sal sódica la fórmula



280613



15.

y es facilmente soluble en agua y tiñe algodón y celulosa regenerada en la tina en tonos pardos de muy buena solidez.

EJEMPLO 6.

20.

8,42 partes de monoaminoacediantrona se muelen finamente en un molino de bolas en 200 partes en volumen de nitrobenzeno seco, se enjuagan con 200 partes en volumen de nitrobenzeno seco en el recipiente de reacción, se añade gota a gota una parte de piridina exenta de agua y se calienta bajo agitación entre 170 y 180°. Luego se añade gota a gota una solución de 1,94 partes de cloruro de triclorógeno en 15 partes en volumen de nitrobenzeno seco y se agita 24 horas entre 170 y 180°. El producto de condensación así obtenido se aísla tras el enfriado mediante filtración.

30.



280613

5 partes de este producto de cianuración se suspenden en 100 partes en volumen de nitrobenzeno exento de agua, se añaden 3 partes de anilina y deslie durante 6 horas entre 180 y 190°. El colorante se succiona tras el enfriado, se lava con nitrobenzeno, alcohol y agua y se seca a 60° en vacío.

La sulfonación del colorante se efectúa de la forma siguiente:

1,5 partes del colorante se agregan a temperatura ambiente en 30 partes de ácido sulfúrico que contienen el tanto por ciento en  $\text{SO}_3$  libre y se deslie durante 5 horas a temperatura ambiente. Luego se vierte cuidadosamente sobre 450 partes de agua helada, el colorante precipitado se aísla mediante filtración y se lava con agua fría exenta de ácido mineral.

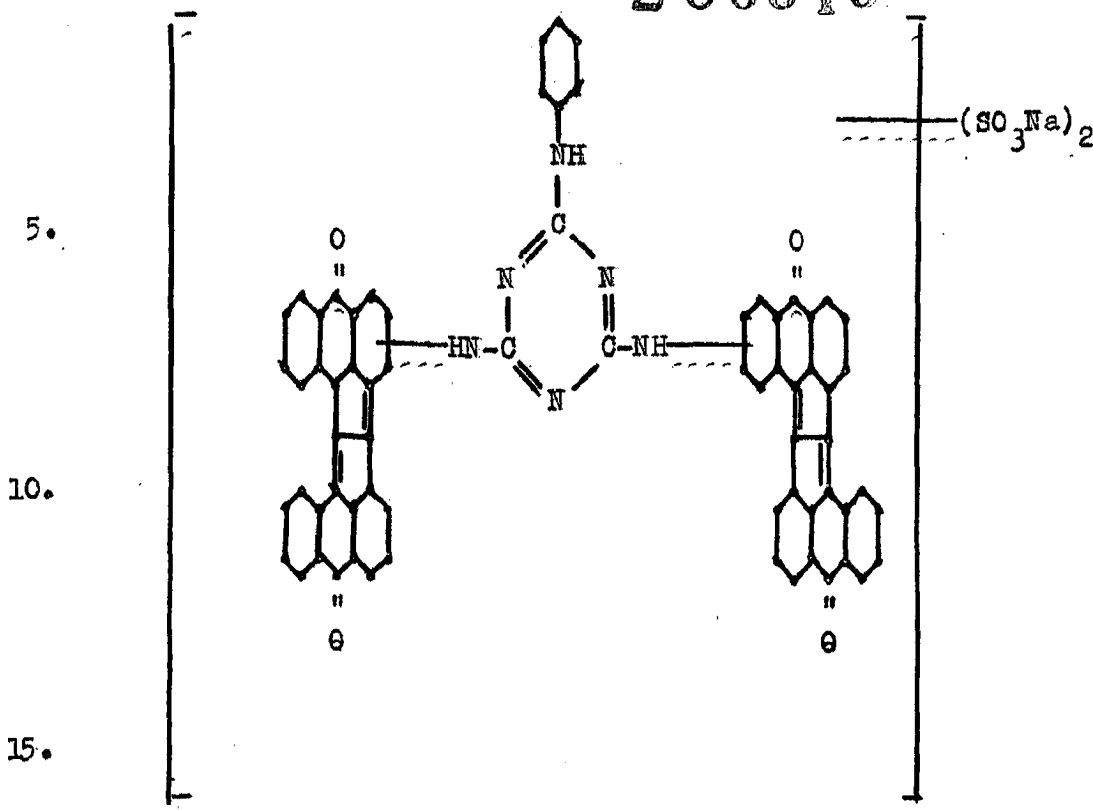
El colorante se suspende luego en 500 partes de agua, se calienta entre 70 y 80° y se pone alcalino con solución de hidróxido sódico al 30%. Tras media hora de agitación a 70-80° se adiciona cloruro sódico hasta que el colorante precipita. Lo precipitado se filtra, se lava con solución de cloruro sódico diluido y se seca a 60° en vacío.

El colorante soluble en agua así obtenido de la fórmula

25.



280613



20. tinte algodón y celulosa regenerada en tonos marrones vivos de solidez característica.

EJEMPLO 7.

25. 3,47 partes de aminodibenzopiranoquinona se deslién durante 30 horas entre 170 y 180° en 120 partes de nitroben- ceno exento de agua con 3 partes de cloruro de tricloroéno bajo adición de 0,2 partes de piridina. Después del enfria- miento se aísla el producto de reacción mediante filtra- ción.

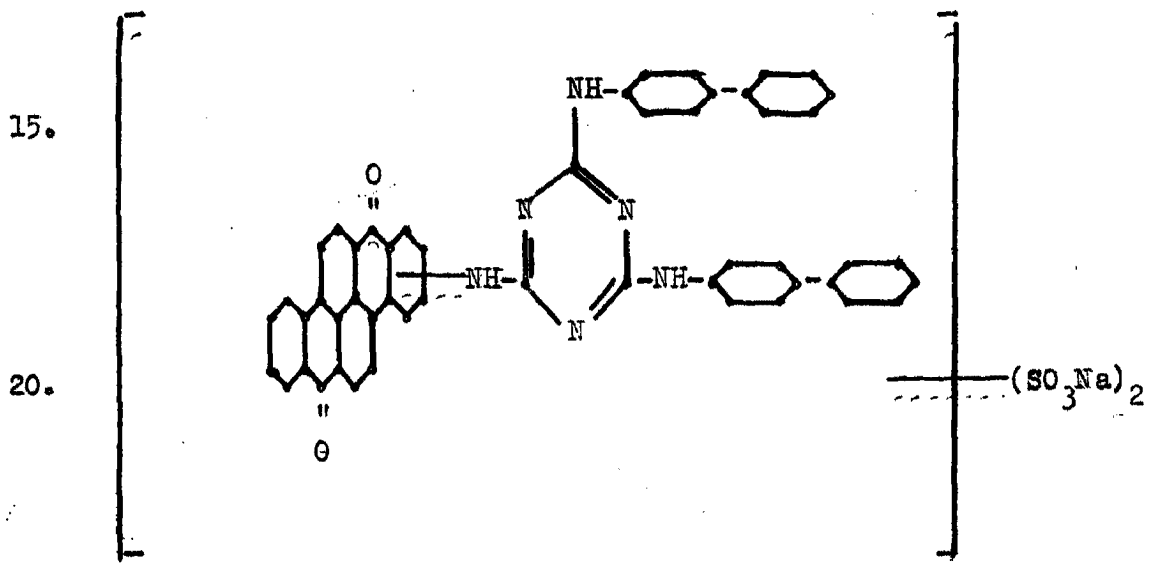
30.



# 280613

5. 5 partes del producto de cianuración así obtenido se suspenden en 100 partes de nitrobenzono exento de agua, se añaden 0,2 partes de piridina exenta de agua y 13,5 partes de 4-aminodifenilo y luego se deslíe durante 6 horas entre 180 y 190°. Tras el enfriado se filtra el colorante, se lava con nitrobenzono, alcohol y agua y se seca a 60° en vacío. El producto se sulfona a 30° durante 5 horas en oleum al 30% y en la elaboración se transforma en forma usual en la sal sódica del ácido sulfónico.

10. Este colorante de la fórmula



es soluble en agua y tiñe algodón y celulosa regenerada en tonos pardo amarillentos con buena solidez.

30.



280613

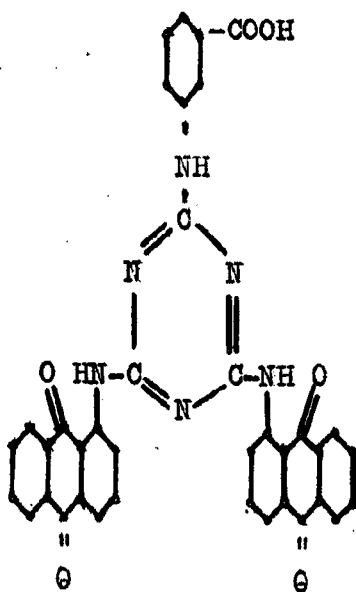
EJEMPLO 8.

5. 22,3 partes de l-aminoantraquinona y 1,23 partes de cloruro de tricloroamógeno y 0,1 partes de dimetilformamida, se calientan a 90-95° durante 2 horas bajo buena agitación en 300 partes de nitrobenceno seco, luego se mantiene todavía otra hora entre 135 y 140°. Tras el enfriado se filtran los cristales amarillos, se lavan con nitrobenceno y benceno y se secan.
10. 22,4 partes del producto así obtenido, 11,0 partes de ácido m-aminobenzoico y 0,1 partes de dimetilformamida, se calienta bajo buena agitación durante 2 horas por encima de 175-180° en 300 partes de nitrobenceno seco. Los cristales precipitados se filtran a 100°, se lavan con nitrobenceno y alcohol y se secan. Se obtienen 24,3 partes
15. del colorante de la fórmula

20.

25.

30.





22313

que tifican algodón y celulosa regenerada en la tina en tonos sólidos amarillos dorados.

EJEMPLO 9.

5.

27,2 partes de 2-amino-3,4-ftalcoil-acridona, 7,4 partes de cloruro de triclorógeno y 0,1 partes de dimetilformamida se calientan bajo buena agitación, durante 2 horas por encima de 135-140° en 300 partes de nitrobenzono seco, luego todavía 1 hora entre 170-175°. Después del enfriado se filtran cristales azules, se lavan con nitrobenzono y benzono y se secan.

10.

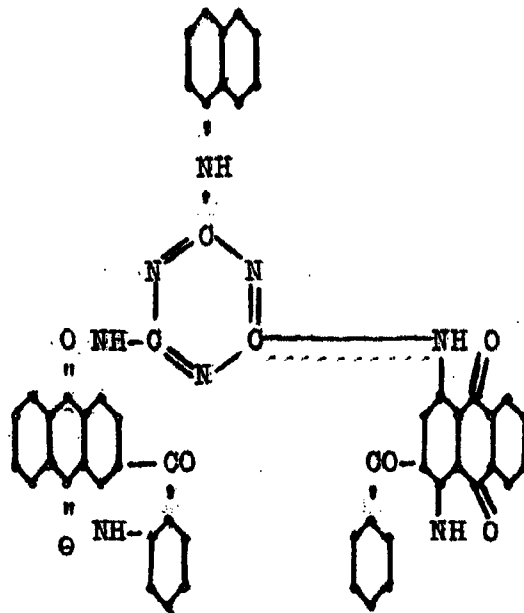
28,6 partes del producto así obtenido, 11,5 partes de alfa-naftilamina y 0,1 parte de dimetilformamida se calienta bajo buena agitación durante 4 horas a 195-200° en 300 partes de nitrobenzono seco. Los cristales precipitados se filtran a 100°, se lavan con nitrobenzono y alcohol y se secan. 5 partes del colorante así obtenido de la fórmula

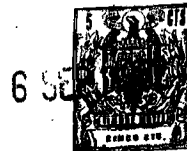
15.

20.

25.

30.

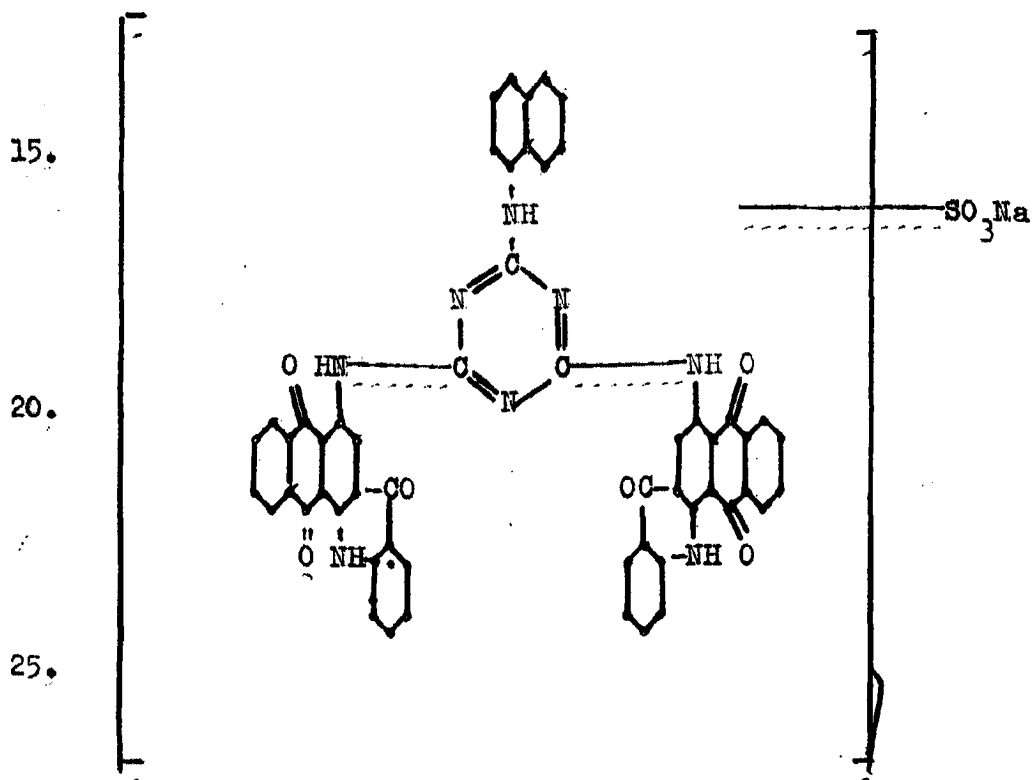




280313

se introducen en partículas pequeñas y a temperatura ambiente en 150 partes de oleum de un contenido en  $\text{SO}_3$  del 1% y se agita durante 3 horas. Luego se vierte sobre hielo y el colorante se aísla mediante filtración. Lo precipitado se lava con agua, luego se suspende entre  $50$  y  $60^\circ$  en aproximadamente 1000 partes de agua y se neutraliza con solución de hidróxido sódico diluido. Tras la adición de 30 partes de cloruro sódico, se filtra el colorante y se seca a  $80^\circ$  en vacío.

10. El colorante así obtenido de la fórmula





280613

tifie algodón y celulosa regenerada en la tina de bisulfito alcalino en tonos muy sólidos azul verdosos.

EJEMPLO 10.

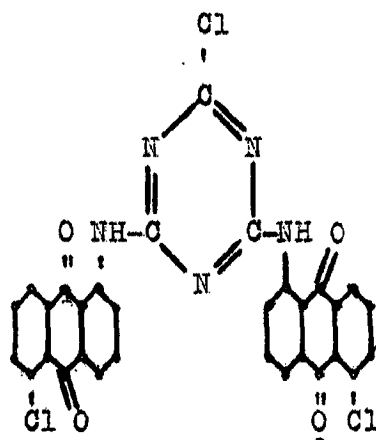
5.

5,15 partes de 1-amino-5-cloroantraquinona, se disuelven bajo agitación a 140° en 100 partes de nitrobenzeno seco. Tras adición de 1,9 partes de cloruro de triclanógeno y 0,1 parte de piridina, se condensa durante 4 horas entre 140 y 150° y se aísla el producto intermedio del colorante de la fórmula

10.

15.

20.



25.

tras enfriado mediante filtración y secado a 70° en vacío.

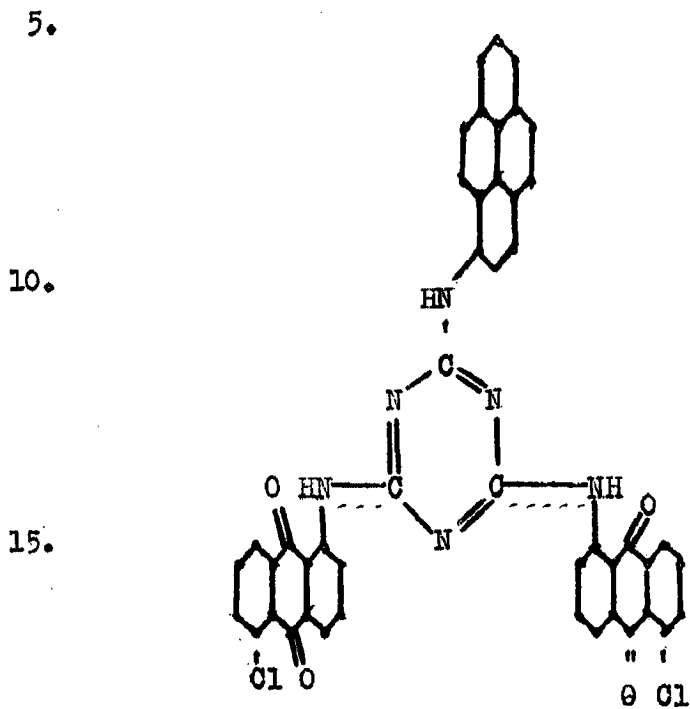
4,8 partes del derivado monochlorotriazínico así obtenido se hacen reaccionar durante 6 horas a 140-145° bajo buena agitación con 5,0 partes de 3-aminopireno en 100 partes de nitrobenzeno seco y tras el enfriado se filtra, se lava con metanol y agua y se seca.

30.



280613

5 partes del producto de condensación así obtenido de la fórmula



20.

se sulfatan y aislan como en el ejemplo 9 descrito.

Tiñe algodón y celulosa regenerada en la tina de bisulfito en tonos amarillos sólidos.

25. En lugar de la 5-cloro-l-aminoantraquinona indicada puede utilizarse con resultados igualmente buenos, dosis correspondientes de

4-metoxi-1-aminoantraquinona,

6-metil-1-antraquinona,

dimetilamida del ácido 1-aminoantraquinon-6-sulfónico y

30. 1-aminoantraquinon-6-metilsulfona.



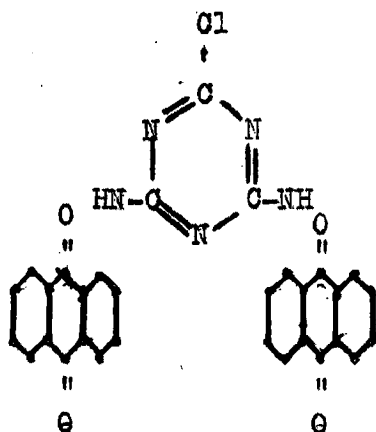
280613

EJEMPLO 11.

2,8 partes del producto intermedio del colorante de la fórmula

5.

10.



15.

20.

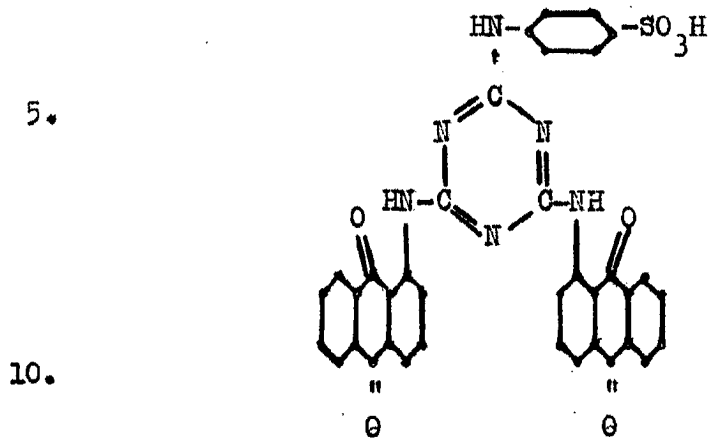
y 4 partes de p-aminobenzo sulfonato sódico se suspenden en 100 partes de N-metilpirrolidona seca y se calienta a 120° bajo buena agitación. Se condensa durante 4 horas entre 120 y 125° y todavía 2 horas bajo reflujo, después del enfriado se vierte sobre agua y el colorante se filtra y se seca en vacío.

25.

El colorante así obtenida tiene como ácido libre la fórmula



280613



15. y tiñe algodón y celulosa regenerada en tina de bisulfito en tonos amarillos sólidos al lavado.

Se obtienen colorante análogos al utilizar la dosis similar de m-aminobenzenosulfonato sódico o una dosis correspondiente de m- o p-aminobenzoato sódico.

20.

EJEMPLO 12.

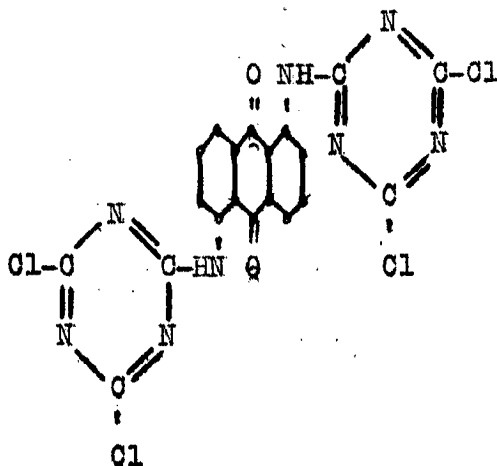
5,4 partes del producto de condensación de 1,5-diaminoantraquinona y cloruro de triclanógeno de la fórmula

25.



283313

5.



10.

15.

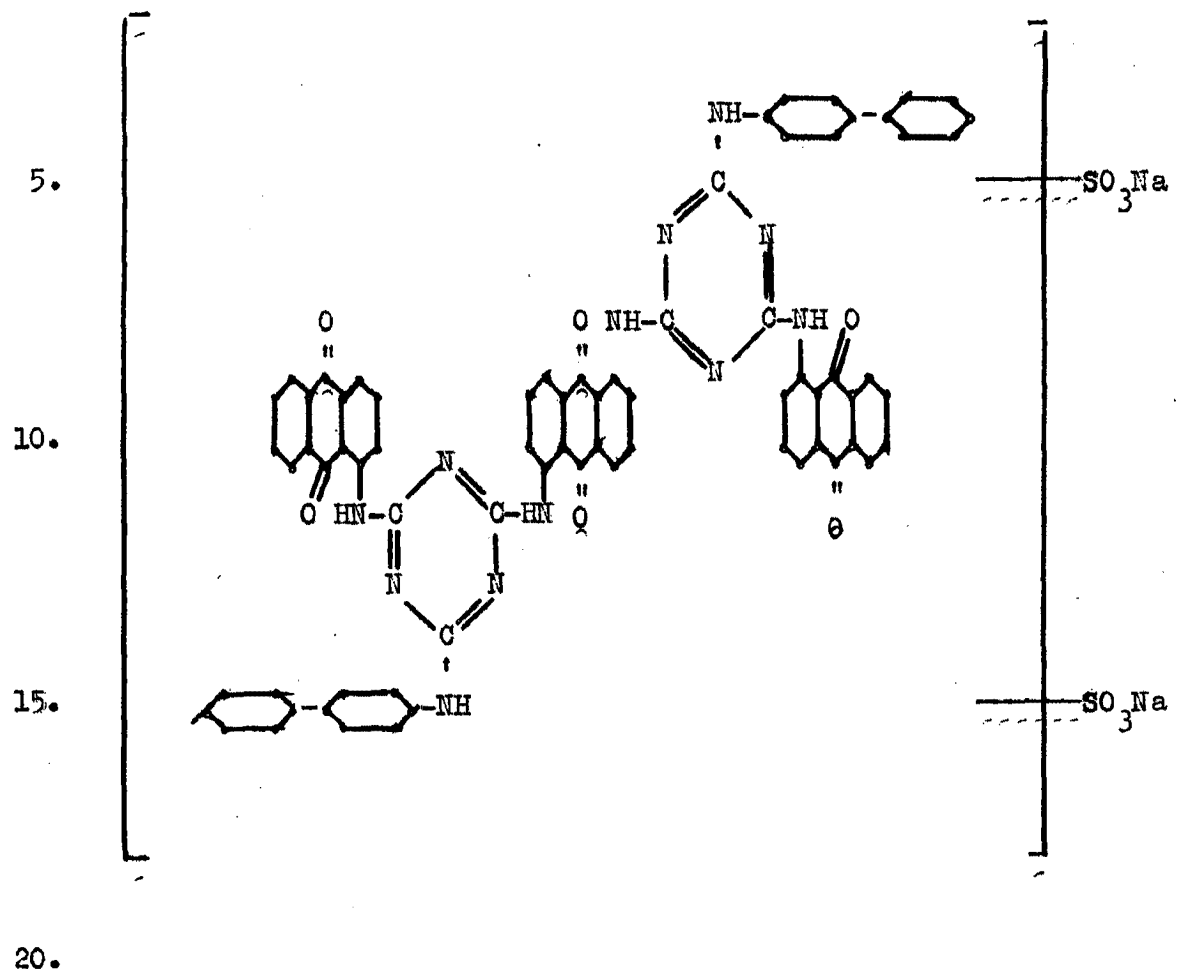
se agitan durante 4 horas a 140-145° y durante 4 horas entre 170 y 175° en 100 partes de nitrobenéno seco bajo adición de 0,1 partes de piridina. Tras el enfriado se filtra la suspensión de colorante rojo anaranjado y luego se calienta de nuevo bajo agitación durante 4 horas a 140° y 4 horas a 165° en 100 partes de nitrobenéno con 7,5 partes de 4-amino-difenilo y 0,2 partes de piridina. Se deja enfriar a temperatura ambiente, se aísla el colorante mediante filtración, se lava con acetona y se seca a 80° en vacío.

20.

5 partes del colorante así obtenido se sulfatan y aíslan como se describe en el ejemplo 9. Se obtiene de esta forma un colorante soluble en agua de la fórmula



2613



que tiñe algodón y celulosa regenerada en la tina de bisulfito en tonos pardo amarillentos de solidez característica.

= . =



NOTA 2.80613

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 10467/61 del 8 de septiembre de 1961, Nº 1307/62 del 1 de febrero de 1962, Nº 3232/62 del 19 de marzo de 1962 y Nº 9300/62 del 3 de agosto de 1962, existiendo en todas ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina, que contengan por lo menos un anillo 6 heterocíclico, pero que están exentos de grupos de urea, caracterizándose, porque

5.

a) se trata con agentes sulfonantes, hasta la introducción de un grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  por lo menos, colorantes de tina, que presentan por lo menos un anillo triazínico, cuyos 3 átomos de carbono llevan cada uno un grupo arilamino, de los cuales

10. por lo menos uno se deriva de una amina tinable, o bien

b) se somete a hidrólisis colorantes de tina carentes de grupos carbamido, que muestran por lo menos una agrupación transformable por saponificación en un grupo carboxílico o

15. sulfónico, y por lo menos un anillo triazínico, cuyos 3 átomos de carbono llevan cada uno un grupo arilamino, de los cuales por lo menos uno se deriva de una amina tinable, o bien

20. c) se condensa una aminoantraquinona carente de grupos carbamido, y conteniendo eventualmente grupos carboxilo y/o sulfónico, o bien colorantes de tina aminoantraquinónicos,



280613

- que muestra por lo menos un grupo amino con un átomo de hidrógeno capaz de reaccionar, con halogenotriazinas que contienen eventualmente grupos sulfónicos y/o carboxílicos y además eligiendo las materias de partida y las condiciones,
5. de forma que se originen productos de condensación, que muestran grupos sulfónicos y/o carboxílicos y por lo menos un anillo triazínico, cuyos 3 átomos de carbono llevan cada uno un grupo arilamino, de los cuales por lo menos uno se deriva de una amina tinable, o bien
- 10.
- d) se condensa con ácidos aminoarilsulfónicos o aminoaril-carboxílicos hasta la sustitución de los átomos de halógeno, un colorante de tina, que muestra por lo menos un anillo halogenotriazínico con uno a dos grupos arilamino, de
15. los cuales por lo menos uno y preferentemente ambos se derivan de aminas tinables.
2. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque cloruros sulfónicos de colorantes de tina, que muestran por lo menos un
20. anillo arilamino-1,3,5-triazínico y por lo menos 2 radicales de antraquinona o por lo menos 5 anillos yuxtacondensados, se saponifican con álcalis acuosos hasta formar ácidos sulfónicos correspondientes.
- 25.
3. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se sulfonan con oleum colorantes de tina, que muestran por lo menos un anillo de arilamino-1,3,5-triazina y por lo menos 2 radicales antraquinónicos o por lo menos 5 anillos yuxtacondensados.
- 30.



280613

4. Procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 3, caracterizado porque se utilizan colorantes de tina, que muestran un anillo 1,3,5-triazínico que lleva un grupo arilamino entre dos núcleos de antraquinona, especialmente aquellos que contienen un grupo arilo bi- a tetra-cíclico enlazado en el núcleo triazínico sobre un grupo amino.
5. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina.
- 10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 34 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 7 de septiembre de 1.962.

p. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES  
P. P.