



281581

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MATERIAS COLORANTES ORGANICAS NUEVAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes orgánicos valiosos que llevan un radical de dihalogenoquinoxalina. Atañe sobre todo a colorantes que llevan un radical de dicloroquinoxalina y por lo menos una agrupación que vuelve el producto soluble en el agua.

5.

El radical de dihalogenoquinoxalina puede estar ligado, por ejemplo, directamente a un puente azoico o, por mediación de un puente aminógeno, a uno de los núcleos aromáticos de la molécula del colorante. El átomo de nitrógeno en cuestión puede, además, llevar como sustituyente un

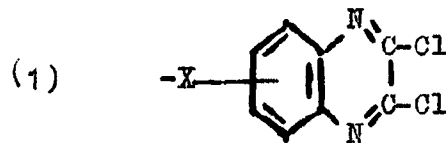
10.



281581

radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático. Son particularmente valiosos los colorantes conforme a este invento que contienen por lo menos una agrupación de la fórmula

5.



10.

donde X designa un grupo $-\text{SO}_2-\text{N}-$, $-\text{CO}-\text{N}-$ o $-\text{N}-\text{SO}_2-$ o un puente $-\text{N}=\text{N}-$, y n es un número entero, de preferencia el número 1.

15.

Además de los grupos mencionados, los colorantes conformes a este invento pueden llevar también grupos que solubilizan el producto en el agua, por ejemplo un grupo sulfamídico, eventualmente acilado, o un grupo de metilsulfona o, ventajosamente, por lo menos un grupo fuertemente ácido y solubilizante, por ejemplo un grupo sulfato, tiosulfato, carboxi o sulfónico. Además, los productos pueden llevar substituyentes suplementarios que no aumentan la solubilidad en el agua, por ejemplo átomos de halógeno, grupos $-\text{NO}_2$, acilamino, alkilo o alooxi.

20.

25.

Los colorantes conformes a este invento pueden prepararse a partir de constituyentes que contienen ya los radicales de quinoxalina dihalogenados que se han mencionado antes. Tales constituyentes pueden prepararse según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante acilación de compuestos apropiados con ayuda de sulfohaluros de dihalo-

30.

281584

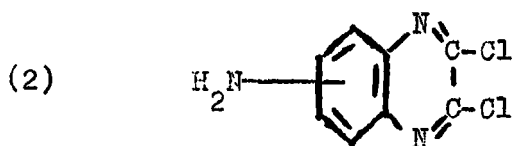


geno quinoxalinas, en particular del sulfocloruro de la dicloroquinoxalina.

- Los compuestos apropiados son los que llevan un grupo aminógeno fácil de acilar, por ejemplo un grupo monoalkilamino o un grupo aminógeno primario y, en el caso de los constituyentes diazóticos, un grupo $-NO_2$ o un grupo aminógeno primario menos fácil de acilar y, en el caso de constituyentes copulares, o bien un grupo aminógeno menos fácil de acilar y que dirige la copulación, o un grupo $-NO_2$ fijado en el mismo lugar, o todavía un grupo hidroxil que dirige la copulación. Los grupos aminógenos menos fáciles de acilar son sobre todo los que están ligados en posición vecina de un grupo ácido, por ejemplo de un grupo sulfónico. Se pueden acilar compuestos aminohidroxil de manera que se evite la esterificación del grupo hidroxil, y para ello es conveniente, como se sabe, un medio no alcalino. Los compuestos que llevan un grupo $-NO_2$ deben reducirse después de la acilación, para obtener las aminas correspondientes.
- En lugar de introducir los radicales antes mencionados en constituyentes de colorantes antes de la preparación de estos últimos, también se puede incorporarlos a colorantes ya terminados. Se obtienen así, por reacción de colorantes que llevan un grupo aminógeno o hidroxil acilables, sobre todo un grupo $-NH_2$, por acilación, verbigracia mediante sulfocloruro de dicloroquinoxalina, colorantes valiosos que llevan el radical correspondiente a la fórmula (1).
- Asimismo se puede introducir el radical de dihalogenoquinoxalina en colorantes ya terminados, si se acila el compuesto de la fórmula



281581



5.

o constituyentes acilables, que llevan un radical de la fórmula (1) y un grupo aminógeno o hidroxil acilable, por medio de sulfosaluros de un colorante o de carboxihaluros de un colorante.

10.

Los colorantes azoicos se pueden preparar también por copulación de compuestos capaces de copular, gracias a la presencia de un grupo hidroxil o aminógeno, con diazicos de la amina que tengan la fórmula (2). Como constituyentes copulantes utilizables cabe mencionar, a título de ejemplo, los siguientes: anilina, toluidina, xilidina, cresidina, dimetil- y dietil-anilina, di(cianoetil)-anilina y asimismo ésteres o amidas beta-cetocarboxílicos que pueden copular en posición alfa, como: aceto-acetilarilidas, pirazolonas (sobre todo las 5-pirazolonas que copulan en posición 4, o sea las 3-metil-5-pirazolonas y las 1-fenil-3-metil-5-pirazolonas), los ácidos 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-2'-, -3'- o -4'-sulfónicos, el ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico, las 5-pirazolon-3-carbamidas, el ácido barbitúrico, las hidroxiquinoleinas (o sea la 8-hidroxiquinoleina y la 2,4-dihidroxiquinoleina) y fenoles como el cresol; el 4-etilamino-1-hidroxibenceno, el 4-metil-2-acetilamino-1-hidroxibenceno, el 2-carboxi-1-hidroxibenceno, los naftoles (o sea el alfa- o el beta-naftol y la 1'-alfa- o beta-naftilamina), los ácidos 1-aminonaftalen-6-, -7- u -8-sulfónicos,

15.

20.

25.

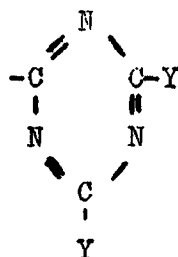
30.



281581

- las 2-hidroxinaftalensulfamidas y, sobre todo, los ácidos amino- y/o hidroxinaftalensulfónicos o sus derivados N-alkilados y N-arilados, como los ácidos 1-hidroxinaftalen-3-, -4-, -5- u -8-sulfónicos, 2-hidroxinaftalen-4-, -5-, -6-, -7- u -8-sulfónicos, 1,8-dihidroxinaftalen-3,6-disulfónico, 2-hidroxinaftalen-3,6- o -6,8-disulfónico, 1-hidroxinaftalen-3,6- o -3,8-disulfónico, 2-aminonaftalen-6-sulfónico, 1-amino-8-hidroxinaftalen-2,4-, -3,6- o -4,6-disulfónico, 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico, 2-metilamino-5-hidroxinaftalen-7-sulfónico, 2-amino-5-hidroxinaftalen-7-sulfónico y los derivados N-acilados de ácidos aminonaftalsulfónicos que llevan como radical acilo, por ejemplo, un radical acetilo, propionilo, butirilo, cloroacetilo, benzoilo, orto-, meta- o para-clorobenzoilo, nitrobenzoilo, tercibutil-benzoilo, 3'- o 4'-aminobenzoilo, metan- o etansulfonilo, para-toluen-sulfonilo o clorobencensulfonilo o un radical carbometoxi o carboetoxi o un radical acilo procedente de un ácido cianúrico, por ejemplo un radical de la fórmula

20.



25.

en la que las dos Y designan átomos de halógeno, grupos hidroxilo o grupos aminógenos y, sobre todo, grupos aminógenos que llevan substituyentes. Además, pueden utilizarse también como constituyentes copulantes el ácido 5,5'-dihidroxi-2,2'-dinaftilureo-7,7'-disulfónico y el ácido 5,5'-dihidroxi-2,2'-

30.



581

5. -dinaftilamino-7,7'-disulfónico, que pueden combinarse, lo mismo que el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico, eventualmente dos veces con los diazódicos ya indicados, así como compuestos copulables que contengan ya grupos azoicos, por ejemplo los compuestos monoazoicos que pueden prepararse eventualmente por copulación en medio ácido de los diazoicos simples de la serie bencénica o naftalénica (por ejemplo, diazoicos de naftilaminas, de anilinas como la cloro- o nitro-anilina, de toluidinas, de ácidos aminobencensulfónicos, del ácido cloro- o nitro-aminobencensulfónico, de los ácidos aminobenzoicos o nitroaminobenzoicos o de los nitroaminofenoles, etc.) sobre el ácido 2-amino-5-hidroxinaftalen-7-sulfónico o sobre el ácido 1-hidroxi-8-aminonaftalen-3,6-disulfónico.
- 10.
15. Como colorantes orgánicos solubles que pueden obtenerse según los procedimientos indicados antes, cabe señalar colorantes pertenecientes a las categorías más diversas, por ejemplo colorantes para dispersión, colorantes de tina, colorantes estilbénicos, azínicos, dioxazínicos, colorantes derivados de la xantona, de la tioxantona y sobre todo colorantes ácidos de ftalocianina, colorantes ácidos antraquinónicos y principalmente colorantes azoicos, así como colorantes mono- y poli-azoicos, tanto metalíferos como no metalíferos. Se obtienen resultados particularmente apreciables con colorantes solubles que no tengan afinidad, o por lo menos afinidad marcada, para el algodón.
- 20.
- 25.
30. Como ejemplos de colorantes que llevan grupos aminógenos acilables que se pueden acilar conforme al procedimiento de este invento, por ejemplo con sulfohaluros de una dihalogenoquinoxalina, cabe mencionar los siguientes:



281581

- colorantes aminoazoicos obtenidos por saponificación de colorantes acilaminoazoicos, por reducción del grupo $-NO_2$ de colorantes azoicos que contienen grupos de esta índole o por copulación de aminas aromáticas diazoadas con copulantes que llevan grupos aminógenos acilables, por ejemplo
5. 1-aminofenil-5-purazolonas, m-acilaminobencenos, ácidos aminonaftolsulfónicos, etc.; colorantes aminados de la serie antraquinónica, como los ácidos que seguidamente se enumeran:
10. 1-amino-4-(3'- o -4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico, 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2'- o -3'-sulfónico, 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,2'- o -2,3'-disulfónico, 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinon-2,4'-disulfónico, 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,3',6-, -2,3',7- o -2,3',8-trisulfónico,
15. 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,2',5-trisulfónico, 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinon-2,2',8-trisulfónico, 1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantraquinon-2,6-disulfónico, 1,4- o 1,5-diaminoantraquinon-2-sulfónico y las 4-, 5- u 8-amino-1-acilaminoantraquinonas (productos que se
20. obtienen por acilación de 1-aminoantraquinonas que llevan en posición 4, 5 u 8 un grupo $-NO_2$, y ello por medio de sulfocloruros o de disulfocloruros del ácido benzoico y por reducción ulterior del grupo $-NO_2$ a grupo $-NH_2$) y, por último, ácidos aminodibenzantronsulfónicos y amino-isodibenzantronsulfónicos (obtenidos por introducción de dos grupos
25. sulfónicos en la aminodibenzantrona o la amino-isodibenzantrona); además, a partir por ejemplo de un mol de un tri- o tetra-sulfocloruro de un derivado coloreado antraquinónico o a partir de un mol de un tri- o tetracloruro de ftalocianina y por amidación parcial mediante un mol de una
- 30.



281581

- diamina, por ejemplo un mol de un ácido diaminobencensulfónico o de los derivados monoacilados correspondientes, se obtienen colorantes valiosos que pueden servir de materiales de partida para el procedimiento de este invento; tales
5. colorantes contienen, después de la hidrólisis de los grupos de sulfocloruro no transformados y de un grupo acilamino eventualmente presente, un grupo aminógeno acilable, el cual puede ser acilado conforme al procedimiento de este invento mediante los sulfocloruros de halogenoquinoxalina ya mencionados; a partir de un mol de un tri- o tetra-sulfocloruro de
10. un derivado antraquinónico coloreado o a partir de un mol de un tri- o tetra-sulfocloruro de ftalocianina se obtienen así también, por amidación parcial mediante la amina de la fórmula (2), colorantes valiosos conformes a este invento.
15. La acilación conforme a este invento de los colorantes que llevan un grupo aminógeno acilable, por medio de los sulfahaluros de dihalogenoquinoxalina ya indicados, se efectúa ventajosamente en presencia de agentes ligadores de los ácidos, como el acetato sódico, el hidróxido sódico
20. o el carbonato sódico, en condiciones relativamente moderadas, por ejemplo en disolventes orgánicos o en medio acuoso, a temperaturas relativamente bajas.
25. Los colorantes preparados conforme a este invento son nuevos. Se prestan para teñir y estampar los materiales más diversos, en particular materiales polihidroxilados y que tienen estructura fibrosa, por ejemplo materias celulósicas constituidas por fibras sintéticas, tanto de celulosa regenerada como materias naturales, por ejemplo la lana artificial, el lino y, sobre todo, el algodón. Estos colorantes
30. se prestan a teñir por el procedimiento llamado directo y



281581

también por el procedimiento de estampación o fulardeo, en particular en soluciones acuosas alcalinas, eventualmente muy salinas, por ejemplo por los procedimientos en los que los colorantes se fijan por tratamiento térmico y en presencia de una sustancia alcalina, por ejemplo mediante vaporización, al género que se ha de teñir.

5.

Para quitar las partes de colorante que no están fijadas y para mejorar las propiedades de solidez frente a los tratamientos efectuados en presencia de agua, las tinturas obtenidas sobre las fibras celulósicas se enjuagan a fondo en agua fría y en agua caliente. Conviene someterlas a un tratamiento subsiguiente en una solución diluida e hirviente de un detergente no iónico o de un agente de dispersión, y ello durante cierto lapso de tiempo, comprendido por ejemplo, entre 5 y 10 minutos.

10.

15.

Las tinturas obtenidas por medio de los colorantes de este invento sobre fibras celulósicas se distinguen por lo general por la pureza de sus matices, por buena solidez a la luz y sobre todo por su notable resistencia al lavado.

20.

Los colorantes de este invento se prestan también para teñir y estampar materias textiles nitrogenadas, como el cuero, la seda y sobre todo la lana, así como las fibras de superpoliamidas y de superpoliuretanos. Este tinte se efectúa en un baño débilmente alcalino, neutro o ácido, por ejemplo acético. Las tinturas que se obtienen sobre la lana con los colorantes de este invento presentan notable solidez al lavado y al batanado.

25.

En los ejemplos no limitativos que siguen, las partes y los porcentajes se entienden, salvo que se indique

30.

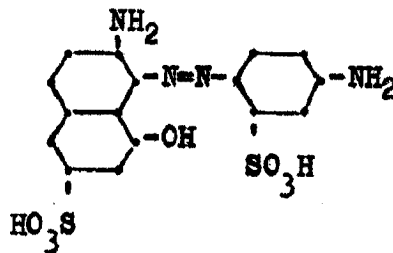


lo contrario, en peso y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

E J E M P L O 1.

8,76 partes del colorante de la fórmula

5.



10.

en 30⁰ partes de agua se neutralizan con carbonato sódico y se le añaden 6,5 partes de acetato sódico anhidro. En la solución obtenida, mientras se agita bien, se introduce una solución de 5,95 partes de sulfocloruro de 2,3-dicloroquinoxalina en 50 partes de acetona y se mantiene la temperatura a 40-45^o durante 24 horas. hasta acilación completa del grupo aminógeno.

15.

20.

Se precipita el producto reaccional por adición de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca en vacío.

25.

El colorante así obtenido tiñe el algodón, según los procedimientos indicados en las recetas A y B, con matices de un rojo azulado.

El sulfocloruro de 2,3-dicloroquinoxalina se puede preparar de la manera siguiente:

30.

Se introducen 32,4 partes de 2,3-dihidroxi-quinoxalina en 120 volúmenes de clorohidrina sulfúrica y se calienta la mezcla a 140^o durante 6 horas. Después del



enfriamiento, se vierte la mezcla reaccional sobre 1000 partes de hielo. Se separa por filtración el sulfocloruro precipitado, se le lava con agua helada y se le seca sobre ácido sulfúrico al 100%.

5. Se hace hervir en reflujo durante 4 horas 52,1 partes del sulfocloruro así obtenido, en presencia de 100 volúmenes de oxiclورو fosfórico y 100 partes de pentacloruro fosfórico. Se obtiene una solución clara que, después del enfriamiento, se somete a destilación. Después

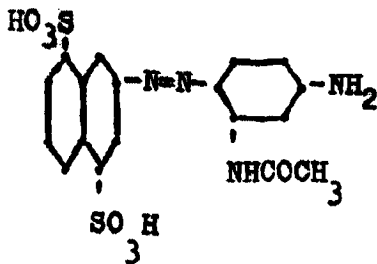
10. de separar una primera fracción, constituida por oxiclورو fosfórico, se destila el sulfocloruro de 2,3-dicloroquinoxalina a presión de 13 mm de Hg y temperatura de 210-220°. Punto de fusión, 83°.

Análisis: $C_8H_3O_2N_2Cl_3S$

	calculado %	hallado %
15. C =	32,29	32,34
H =	1,02	1,10
N =	9,42	9,58
20. Cl =	35,74	35,55

E J E M P L O 2.

25. Cuando se utilizan, en lugar del colorante indicado en el ejemplo 1, 9,28 partes del colorante de la fórmula



30. y se acila el grupo aminógeno con sulfocloruro de 2,3-dicloro-

381



requinoxalina según las indicaciones del ejemplo 1, se obtiene un colorante que tinte el algodón con matices de color amarillo dorado.

E J E M P L O 3.

5. 4,28 partes de 6-amino-2,3-dicloroquinoxalina en 300 partes de agua se diazoan con 6 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y 10 volúmenes de solución binormal de nitrito sódico. Se vierte la solución del diazoico en una solución que contiene, en 200 partes de agua, 6,46 partes de ácido 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico y 9 partes de carbobate sódico. Terminada la copulación, se precipita el colorante por adición de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca en vacío.
10. El colorante así obtenido tinte el algodón con matices amarillos.
15. Este colorante se presta también para teñir la lana en un baño tintóreo que contenga sulfato sódico y ácido acético.
20. Si se utiliza, en lugar de ácido 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico, una cantidad correspondiente del ácido 1-benzoilamino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico como copulante, se obtiene un colorante que tinte el algodón con matices violados.
25. Cuando se utiliza el ácido 2-hidroxinaftalen-6,8-disulfónico, se obtiene un colorante que tinte el algodón con matices anaranjados.
30. La 6-amino-2,3-dicloroquinoxalina, utilizada como componente diazoico, se puede preparar a partir de la 6-nitro-2,3-dicloroquinoxalina, descrita en la literatura (J. Chem. Soc. 1949, 1271), por reducción mediante hierro, según el



procedimiento conocido de Béchamp.

281581

E J E M P L O 4.

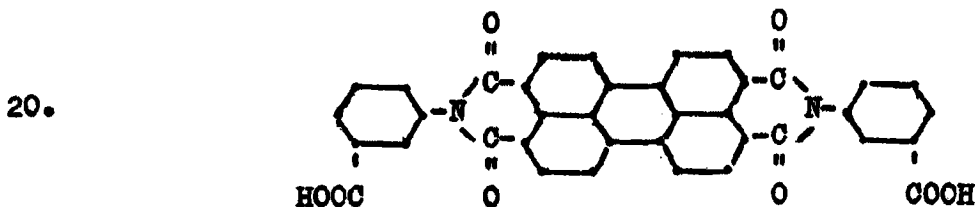
5. Se diazoan 4,28 partes de 6-amino-2,3-dicloroquinaxalina según las indicaciones del ejemplo 3 y se combina el diazoico con una solución que contiene 2,16 partes de para-cresol, 20 volúmenes de solución normal de hidróxido sódico y 9 partes de carbonato sódico.

El colorante así preparado puede utilizarse como colorante disperso.

10. Sobre el "nylon" se obtienen, por el método tintóreo indicado en C, tinturas amarillas de excelente solidez al lavado.

E J E M P L O 5.

15. Se ponen en suspensión en 100 partes de nitrobeneno seco 6,4 partes del ácido dicarboxílico de la fórmula



25. y a esta suspensión se añaden 6 partes de coloruro de tionilo y 0,5 partes de piridina anhidra. Se calienta el conjunto hasta 95°, agitándolo, se mantiene la temperatura durante 6 horas a 95-100°, luego una hora todavía a 140-145°

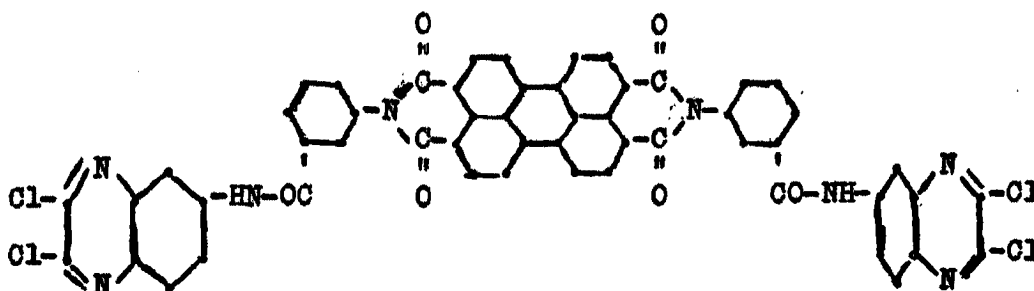
201581



y por último media hora a 170-175°. Se deja enfriar la mezcla hasta 140°, se introducen 10 partes de 6-amino-2,3-diclorequinoxalina y se prosigue la agitación del conjunto durante 6 horas a 140-145°. Después del enfriamiento, se aísla por filtración el colorante de la fórmula

5.

10.

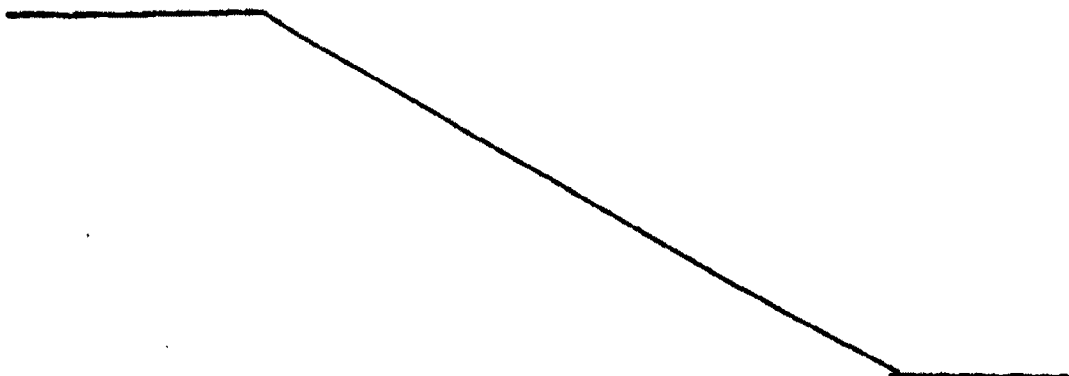


15.

y se le seca en vacío a 80-90°.

Este colorante tinte el algodón, por el procedimiento tintóreo D, con matices rojos.

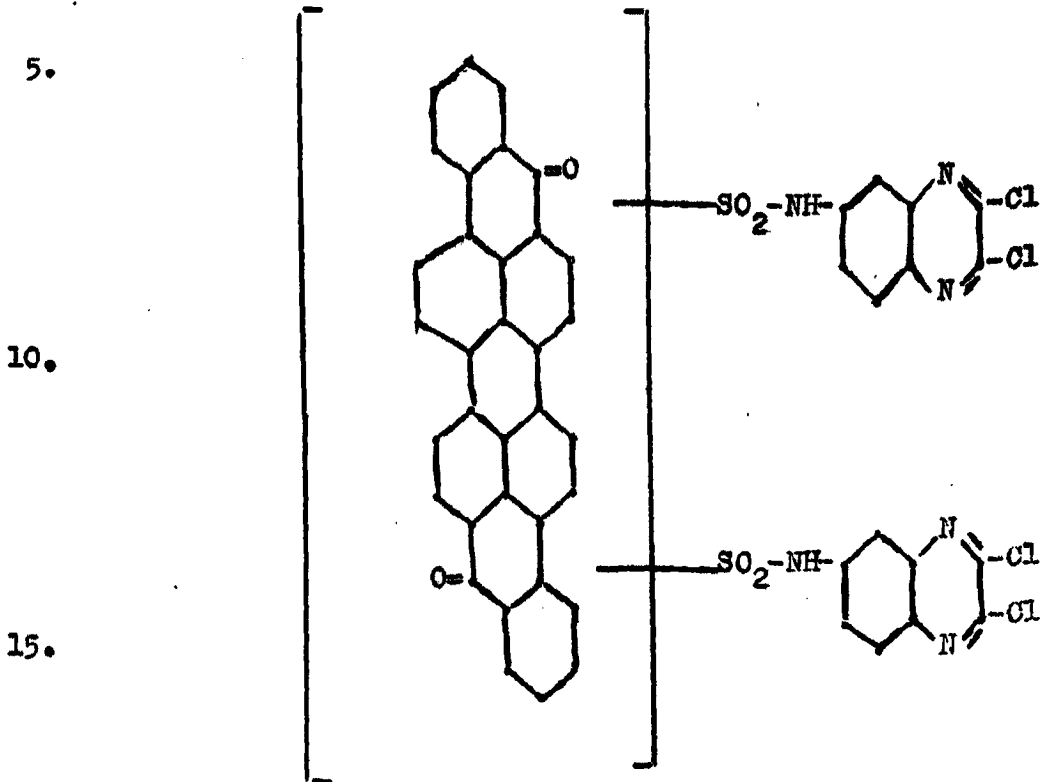
20.





EJEMPLO 6.

281581



20.

25.

Se ponen en suspensión en 100 partes de N-metil-pirrolidona 5 partes de disulfocloruro de isodibenzantrona. Se añaden luego 3 partes de 6-amino-2,3-dicloroquinoxalina y se agita el conjunto con adición de 10 partes de piridina anhidra durante 12 horas, a 40°. Después del enfriamiento, se aísla el colorante por filtración y se le seca en vacío a 70°.

30.

Este colorante se aplica sobre el algodón y sobre la celulosa regenerada, por el procedimiento tintórico D, matizándose de un violado azulino, que son sólidos al cloro, al lavado y a la luz.



281581

Procedimiento tintóreo A:

En 100 partes de agua se disuelven 2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1.

5. Con esta solución se impregna en el fular un tejido de algodón y se exprime el líquido en exceso de modo que el tejido retenga el 75% de su peso en solución de colorante.

10. Se seca el género impregnado y se le impregna de nuevo a la temperatura ordinaria con una solución que contiene por litro 10 g de hidróxido sódico y 300 g de cloruro sódico; luego se exprime hasta una proporción de retención de líquido del 75% y se vaporiza durante 60 segundos a 100-101°. Se enjuaga el género, se le trata en una solución que contiene 0,5% de bicarbonato sódico, se le enjuaga de nuevo y se le enjabona en ebullición durante un cuarto de hora en una solución que contiene 0,3% de un detergente no iónico; luego se procede al enjuague final y al secado.

20. Resulta una tintura rojo-azulada, fijada de manera sólida a la ebullición. Si se utiliza, en lugar de un tejido de algodón, un tejido de lana celulósica, se obtiene un resultado semejante.

Procedimiento tintóreo B:

25. En 80 partes de agua se disuelven 2 partes del colorante preparado según el ejemplo 1 y 20 partes de urea. Se añaden 2 partes de carbonato sódico y se impregna con esta solución un tejido de algodón, que luego se exprime hasta una retención del 75% y se seca al aire libre.

30. A continuación se somete el tejido, durante 6 minutos, al efecto del calor seco de 150°, en un armario secador. Se enjuaga el género, se le enjabona en ebullición y se le seca. Se obtiene así una tintura rojoazulada, sólida



235

a los tratamientos efectuados en presencia de agua.

Procedimiento tintóreo C:

5. 0,5 partes del colorante preparado según el ejemplo 4 se trituran en presencia de 0,5 partes de ácido 2,2'-dinaftilmetandisulfónico para obtener una dispersión fina.

10. Se añade esta dispersión a un baño tintóreo que contiene, en 20⁰ partes de agua, 0,2 partes de la sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecilbenzimidazoldisulfónico y 0,08 partes de ácido acético glacial. Se introducen en este baño, a 30^o, 5 partes de fibra poliamídica, se lleva el baño despacio hasta ebullición y se tiñe hirviendo durante 1 hora. Se añaden 0,6 partes de bicarbonato sódico y se prosigue la ebullición durante otra hora. Después se procede a un breve enjabonamiento a 70^o y a un enjuague. La fibra poliamídica presenta matiz amarillo y esta tintura se distingue por excelente solidez al lavado y a los disolventes.

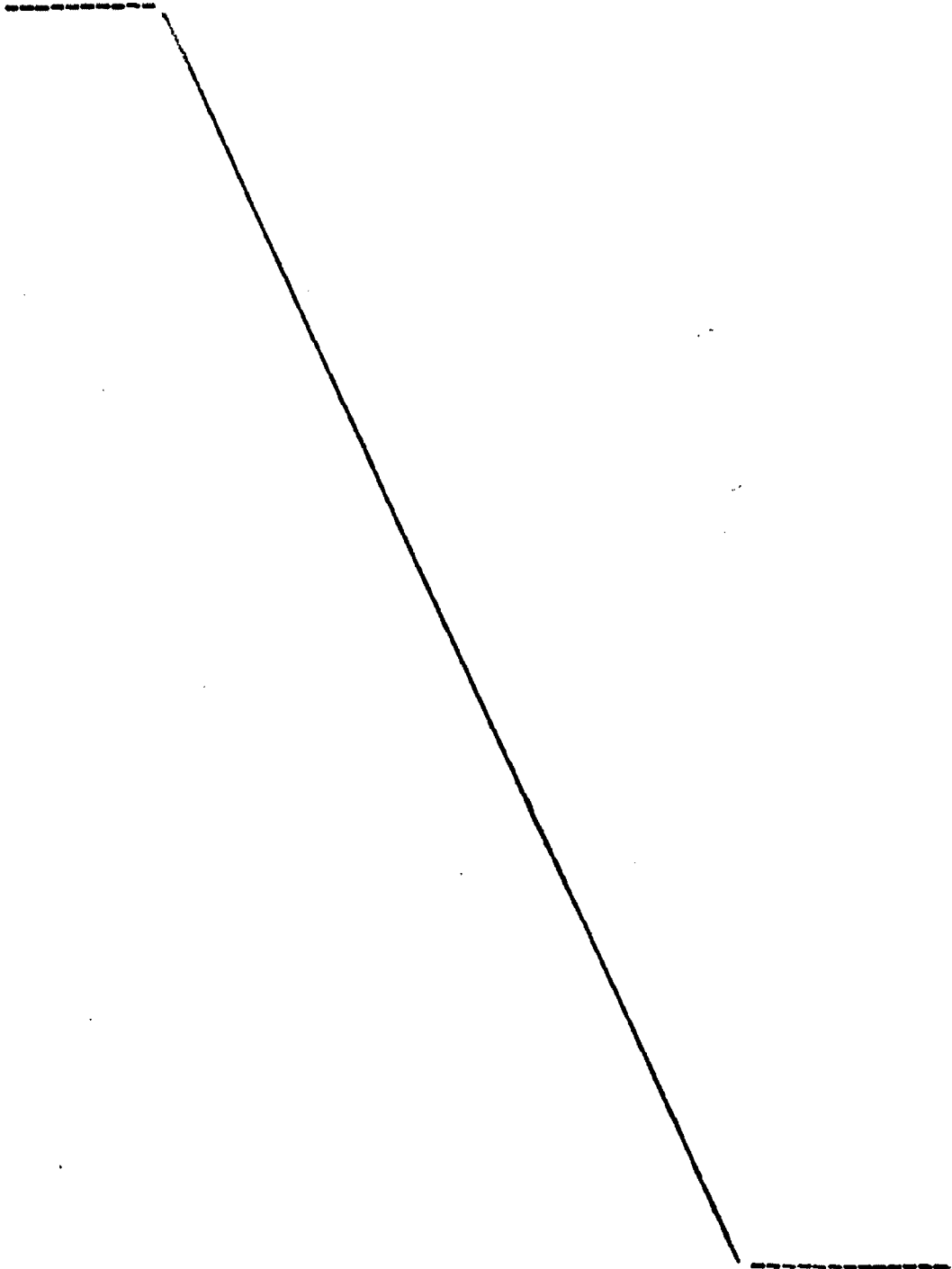
Procedimiento tintóreo D:

20. Se trituran finamente, en una trituradora de bolas, 14 partes del colorante descrito en el ejemplo 5, con 126 partes de una solución neutra de 125 partes de ácido dinaftilmetandisulfónico en 1000 partes de agua.

25. 7,5 partes de la pasta así obtenida se suspenden en 250 partes de agua caliente. Se vierte la suspensión de colorante así preparada en una solución, calentada a 50^o, de 10 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 30% y 6 partes de hidrosulfito sódico en 750 partes de agua y se deja que la tina se forme durante 1 minuto. En el baño tintóreo así constituido se tiñen 50 partes de algodón a 30. 50-60^o, durante 45 minutos, con adición de 60 partes de



cloruro sódico. Después de teñir, se lava el género, se le oxida, se le acidifica, se le enjuaga de nuevo cuidadosamente y se le enjabona en ebullición. Se obtiene una tintura roja de muy buena solidez al lavado, a la luz y al cloro.



281581

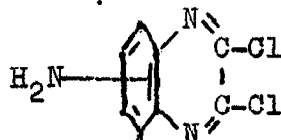


6. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se preparan colorantes azoicos solubles en agua, por copulación, utilizando componentes de los que uno, por lo menos, lleva un radical de alfa,beta-dihalogenoquinolina ligado por mediación de su grupo $-SO_2-NH$.

5.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se preparan colorantes azoicos solubles en agua, por copulación, utilizando componentes diazoicos de una amina de la fórmula

10.



15.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se acilan aminas que llevan un radical de dicloroquinolina, y, en particular, la amina de la fórmula

20.



25.

con ayuda de sulfocloruro de colorantes o de carboxicloruros de colorantes.

9. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, en el que los colorantes resultantes son aquellos de la clase que comprende un radical de alfa,beta-dihalogenoquinolina.

30.

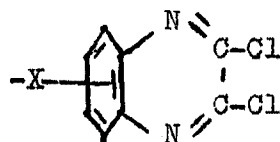
10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que los colorantes orgánicos están provistos de grupos sul-

281581



fónicos que contienen un sustituyente de la fórmula

5.



10.

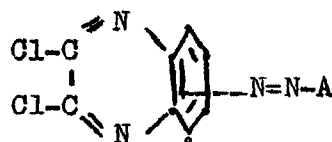
donde X designa un grupo $-\text{SO}_2-\text{N}-$, $-\text{CO}-\text{N}-$
 $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}$ $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}$

o $-\text{N}-\text{SO}-$
 $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}$ o un puente $-\text{N}=\text{N}-$, y n es un número entero de preferencia el número 1.

15.

11. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que los colorantes azoicos de la fórmula

20.



A representa el radical de un copulante que lleva de preferencia grupos sulfónicos y, eventualmente, grupos azoicos.

25.

12. Un procedimiento según la reivindicación 10, en que los colorantes antraquinónicos o azoicos llevan grupos sulfónicos.

13. Un procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que los colorantes monoazoicos llevan por lo menos un grupo sulfónico.

281581



14. Un procedimiento para preparar materias colorantes orgánicas nuevas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 22 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Barcelona para Madrid, a 6 de Octubre de 1962

CIBA SOCIETE ANONYME

p.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES

P.P.

