



287175

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

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a nuevos y valiosos colorantes de tina solubles en agua, que contienen por lo menos un grupo de ácido sulfónico estable en la tina, ligado directamente a un átomo de carbono de un radical antraquinónico;
5. por lo menos dos radicales antraquinónicos, que sin embargo presentan ambos 4 anillos yuxta-condensados a lo sumo; y por lo menos un grupo carboxiamídico. Además de un grupo, por lo menos, de ácido sulfónico no fácilmente desdoblable, o sea estable en la tina, que debe afincarse en un radical antraquinónico, estos colorantes pueden contener aún los
 - 10.

287175

18



- substituyentes acostumbrados en los colorantes de tina, como por ejemplo átomos de halógeno, grupos alcoxi o grupos alifáticos, así como substituyentes reactivos que pueden establecer consigo mismos o con la celulosa un enlace químico, por
5. ejemplo grupos clorotriacínlicos, clorociamelurílicos, cloropirimidílicos, halogenpiridazólicos, acrilamídicos, epoxi, grupos sulfato desdoblables y análogos, pero ningún grupo azoico ni ningún fenoxi, y deben presentar por lo menos un grupo carboxiamídico, de preferencia un grupo acilamínico que
10. se derive de un ácido carboxílico aromático. Sumamente valiosos con los colorantes de tina de la índole mencionada que presentan como único substituyente sulfurado el grupo de ácido sulfónico, y sobre todo los que presentan dos radicales antraquinónicos diferentes. Junto a estos derivados asimétricos,
15. son también valiosos los ácidos antraquinontiazolilantraquinon-sulfónicos y en particular los ácidos antraquinonoxazolilantraquinónicos así como los ácidos antraquinonoxodiazolilantraquinon-sulfónicos que no presentan ningún grupo acilamínico sulfonable.
20. Los colorantes de tina antraquinónicos de este invento contienen dos o más radicales antraquinónicos, de preferencia dos radicales antraquinónicos distintos entre sí y un grupo de ácido sulfónico. Por radicales antraquinónicos deben entenderse aquí no solamente los anillos 9,10-dioxoantracénicos
25. puros, sino también los radicales tiofantrónicos y análogos, así como los anillos 9,10-dioxoantracénicos que presentan un único anillo carbocíclico o heterocíclico yuxtapuesto y que dan colorantes de tina antraquinónicos que por reducción se convierten a una fórmula llamada "leuco" o "de tina", que presenta
30. para las fibras de celulosa natural o regenerada mejor afinidad que la forma no reducida y los cuales pueden, por oxidación,



287

revertirse al sistema cromóforo original. Los derivados del ácido llamado bromamínico (ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico) y en general las 1,4-diaminoantraquinonas como la 4,4'-diamino-1,1-diantrímida, que son ciertamente reducibles, pero no presentan afinidad perceptiblemente mayor en la forma reducida que en la no reducida y por eso no se emplean como colorantes de tina, no son por tanto colorantes de tina antraquinónicos en el sentido de la definición anterior.

5.

En los colorantes de tina antraquinónicos de este invento, los radicales antraquinónicos pueden estar unidos entre sí directamente, es decir, por medio de un enlace simple o un enlace doble, o bien por medio de un miembro puente.

10.

En concepto de tales miembros puentes entran en consideración tanto los radicales alifáticos como, de preferencia, los radicales aromáticos o heterocíclicos. Es preferible que estos miembros puentes estén en la posición alfa de ambos radicales antraquinónicos, de conveniencia unidos por medio de un átomo de nitrógeno, y no deben presentar grupos azoicos.

15.

El grupo carboxiamídico presente en los colorantes de este invento puede desempeñar el papel del miembro puente entre dos núcleos antraquinónicos, unidos también entre sí, por ejemplo, por medio de un puente -NH-, un puente alquilénico o un puente arilendiamínico, o por medio de un radical de ácido di- o policarboxílico, o por medio de uno o varios anillos imidazólicos, triazólicos, triacínicos, de ácido ciamelúrico, piridínicos

20.

quinazolínicos, oxizólicos, tiazólicos u oxodiazólicos.

25.

Como ejemplos de radicales antraquinónicos que entran en consideración, cabe mencionar los siguientes:

9,10-dioxoantracenos,

tiofantro nas,

antrapirimidinas,

30.



287175

- 5. antrapiridonas,
isotiazolantro nas,
oxazolantraquinonas,
tiazolantraquinonas,
oxadiazolantraquinonas,
antraquinoniltriazoles,
acilaminoantraquinonas,
pirazolantraquinonas,
pirazinoantraquinonas,
- 10. benzantronas, y
antrimidas.

Se llega a los nuevos colorantes:

- 15. a) si se somete a una hidrólisis suave un colorante de tina carente de grupos azoicos y que presenta por lo menos 2 radicales antraquinónicos, por lo menos un grupo de éster sulfónicos o de haluro sulfónico ligado por su átomo de azufre a un átomo de carbono de un núcleo antraquinónico, y por lo menos un grupo carboxiamídico,
o bien
- 20. b) si se sulfonan colorantes de tina que contienen dos radicales antraquinónicos y un grupo acilamínico no sulfonable,
o bien
- 25. c) si se acilan en el grupo amínico, con agentes acilantes, aminoantraquinonas que presentan por lo menos un grupo amínico acilable, de tal modo que se originen productos que presenten por lo menos 2 radicales antraquinónicos y un grupo de ácido sulfónico afinado directamente en el núcleo antraquinónico, y si, en el caso de que en el material de partida que se
- 30.



ha de acilar no existe ningún grupo $-SO_3H$, se eligen los agentes de acilación que además del grupo acilante contienen por lo menos un grupo de ácido sulfónico estable, ligado a un átomo de carbono de un núcleo antraquinónico, o una agrupación que en las condiciones de la reacción se transforme en un grupo de ácido sulfónico ligado según la definición.

5.

Para la modalidad de realización a) del procedimiento que aquí se expone entran en consideración como materiales de partida, por ejemplo, los colorantes de tina con uno a dos o más grupos arilaminicos cuyos dos radicales antraquinónicos están unidos entre sí, por ejemplo, por un radical triazínico, por un puente $-CO-R-CO-$ (donde R es un grupo arilénico, de preferencia carente de grupos azoicos) o por un puente tiazólico, oxazólico u oxodiazólico, y que contienen por lo menos un grupo de éster sulfónico o de preferencia de haluro sulfónico ligado por su átomo de azufre a un átomo de carbono de un núcleo antraquinónico.

10.

15.

En concepto de grupos arilaminicos cabe mencionar sobre todo los que se derivan de los ácidos siguientes:

20.

ácido naftalin-1-carboxílico,
ácido naftalin-2-carboxílico,
ácido tiantren-carboxílico,
ácido quinolin-carboxílico,
ácido antracen-carboxílico,

25.

ácido fluoranten-carboxílico,
ácido piren-carboxílico,
ácido crisen-carboxílico,
ácido difenilmetan-carboxílico,
ácido difenilamino-carboxílico,

30.

y en particular los ácidos benzoicos, como los ácidos benzílico, metílico, clórico o fenilbenzoico,



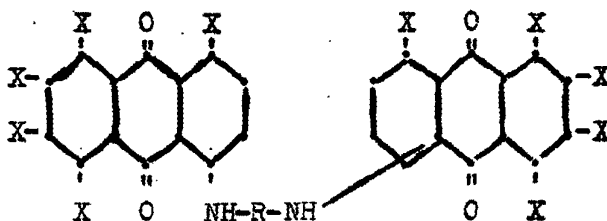
287175

así como el propio ácido benzoico.

La hidrólisis se efectúa, por ejemplo, mediante hidróxidos alcalinos o carbonatos alcalinos en medio acuoso o mediante tinación y reoxidación.

- 5. Para la sulfonación (modalidad de realización b del procedimiento) entran en consideración, por ejemplo, las entraquinondiazolilanttraquinonas, las entraquinonoxazolilanttraquinonas y asimismo las entraquinonoxodiazolilanttraquinonas que presentan un grupo acilamino no sulfonable, por ejemplo un grupo acetilamínico, propionilamínico o butirilamínico,
- 10. de modo que en la sulfonación, por ejemplo con oleum, ácido sulfúrico concentrado o también ácido clorosulfónico, se introduzca en el radical antraquinónico el grupo de ácido sulfónico o de sulfocloruro.
- 15. Para la modalidad de realización c) del procedimiento aquí expuesto entran en consideración como materiales de partida las eminoanttraquinonas que presentan por lo menos 2 radicales antraquinónicos, pero a lo sumo 4 anillos yuxt₂condensados y por lo menos un grupo de ácido sulfónico ligado directamente al núcleo antraquinónico. Como ejemplo cabe mencionar
- 20. aquí el compuesto de la fórmula

25.



30.

donde una X, por lo menos, significa un grupo SO₃H; uno por lo menos, y a lo sumo dos, de los símbolos X indicados, por lo demás no contiguos, significan grupos NH₂; y los demás sím-



1963

287175

bolos X representan átomos de hidrógeno, mientras que R significa un radical de ácido oxálico, un radical triacínico o un grupo -CO-R-CO en el que R denota un radical arilénico que presentan a lo sumo 4 anillos yuxtacondensados.

5. Como agentes de acilación cabe mencionar los haluros de ácido carboxílico, en particular los cloruros de ácido alcanocarboxílico y sobre todo los cloruros de ácido benzenocarboxílico. Aptos son también los cloruros de ácido naftalínocarboxílico, los haluros de ácido furancarboxílico y tiofencarboxílico y análogos.

10.

La reacción de las aminoantraquinonas con el agente acilante puede realizarse en un disolvente orgánico indiferente, por ejemplo el nitrobenzono, el clorobenceno, la N-metilpirrolidona, el S-dióxido de tetrahidrotiofeno o el O-diclorobenceno, a temperatura elevada, eventualmente con adición de bases terciarias; pero se efectúa con ventaja en bases terciarias, por ejemplo en bases piridínicas anhidras o casi anhidras o en piridina. Es conveniente elegir las proporciones moleculares de los componentes de modo que por un grupo amínico acilable del radical antraquinónico entre por lo menos un grupo de cloruro carboxílico.

15.

20.

Si como colorantes de partida se eligen aminoantraquinonas que no presentan ningún grupo HO₂S, debe emplearse como agente de acilación un cloruro de ácido sulfoantraquinon-carboxílico con grupo de ácido sulfónico ligado directamente.

25.

Por acilación de ácidos animinoantraquinonsulfónicos, como el ácido 1-aminoantraquinon-4-, -5-, -6-, -7- u -8-sulfónico, con haluros de ácido antraquinon-carboxílico, por ejemplo con el cloruro del ácido isotiazolantron-2-carboxílico, o mejor aún por acilación ligadora de 2-amino-antraquinonas, de las

30.



287175

que una por lo menos presenta un grupo SO_3H , por medio de dihaluros de ácidos carboxílicos, como el bicloruro de ácido oxálico, el bicloruro del ácido succínico o del ácido fumárico, el bicloruro del ácido iso- o tereftálico y análogos, se obtienen igualmente de manera sencilla los colorantes de tina de este invento.

5.

En la modalidad de realización c) del procedimiento puede partirse asimismo de antraquinonas provistas de grupos amínicos que no presentan dos núcleos antraquinónicos por lo menos, sino solamente uno, y de las que una por lo menos es un ácido aminoantraquinonsulfónico con ácido sulfónico ligado directamente, si como agentes de acilación se eligen los que reaccionan dos veces, o sea los agentes de acilación que se derivan de ácidos polivalentes, por ejemplo de ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos de la serie aromática, o, en el caso

10.

de que se empleen como materiales de partida aminoantraquinonas provistas de grupos acilamínicos, también del ácido ciantrico. Estos agentes de acilación reaccionan con dos antraquinonas de partida iguales o distintas una de otra, por ejemplo dos

15.

ácidos 1-aminoantraquinon-4-, -5- u -8-sulfónicos, o con un ácido aminoantraquinonsulfónico de esta índole y una aroilaminoantraquinona con grupo amínico acilable, para formar los colorantes de tina de este invento que presentan por lo menos dos radicales antraquinónicos.

20.

Los colorantes obtenidos según el procedimiento aquí expuesto son nuevos. Sirven para teñir los más diversos materiales, pero en particular para teñir o estampar materiales textiles de celulosa natural o regenerada por los procedimientos corrientes de tinte en tina y estampación. Las tinturas y los estampados que con ellos se obtienen son por lo general sólidos al cloro y se distinguen por excelentes propiedades de resisten-

25.

30.



1963

cia a la luz y a la humedad, en particular por buena resistencia a la ebullición en sosa.

Las tinturas obtenidas con los colorantes de este invento son también sólidas a la limpieza en seco y a la migración.

5. Los tejidos teñidos pueden por lo tanto estratificarse con resinas artificiales, por ejemplo con cloruro de polivinilo, sin que el colorante emigre hacia el interior del plástico, cosa particularmente importante en la preparación de cueros artificiales.

10. En comparación con los colorantes de tina clásicos, los colorantes de tina de este invento, permanentemente solubles en agua, presentan la ventaja de mejor capacidad de igualización y penetración tintórea; en el tinte con aparatos no dan, aunque se produzca formación de espuma, tinturas defectuosas por segregación de colorantes reoxidado, y con ello se su-

15. prime la pigmentación que es necesaria con los colorantes de tina clásicos en el tinte de cuerpos devanados, por ejemplo bobinas cruzadas o tricots en la devanadera; además, se los puede emplear en forma de soluciones en el procedimiento del

20. fulardeo, de curso rápido, y no necesitan ninguna forma comercial finamente dispersa ni ninguna forma especial de pasta, de modo que se eliminan las desventajas asociadas con esto (inestabilidad de la pasta, polvo y necesidad de una o más opera-

25. ciones para preparar polvo de dispersión fina). Por último, se tinan por lo general con mucha facilidad, a menudo ya a temperatura ambiente y en ocasiones con agentes de reducción suaves. Muestran muy buena solubilidad en la tina y con ellos se

30. obtienen, en especial sobre la celulosa regenerada, tinturas intensas y muy iguales, que suelen presentar el mismo matiz que las tinturas correspondientes sobre algodón.



287175

En los ejemplos que siguen las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados. Entre una parte en peso y un volumen existe la misma relación que entre el gramo y el mililitro.

5.

EJEMPLO 1.

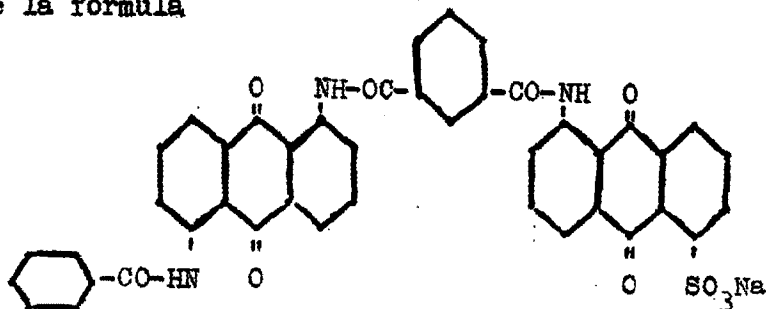
En un molino de bolas se muelen finamente durante la noche 7,0 partes de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona y 8,0 partes de bicloruro del ácido isoftálico en 100 partes de nitrobenzeno seco. Para completar la acilación, se calienta luego la mezcla en un matraz agitador. despacio y a 45°, se la mantiene a esta temperatura durante una hora y a continuación se la calienta una hora todavía a 90°. Se separa por filtración la papilla cristalina, constituida por agujas amarillas, se lava la torta del filtro de succión con nitrobenzeno y luego con acetona y se la seca en vacío a 40°. 4,5 partes del producto de monoacilación así obtenido se suspenden a continuación en 70 partes de N-metil-pirrolidona a 90° y se añade la solución de la sal sódica de 2,86 partes de ácido 1-aminoantraquinon-5-sulfónico en 30 partes de N-metil-pirrolidona. Se calienta durante 4 horas a temperatura de 90 a 95°, agitando, y luego durante 2 horas todavía a temperatura de 120 a 125°. Después del enfriamiento se aísla por filtración el nuevo colorante, de la fórmula

10.

15.

20.

25.





503

287175

y se la seca en vacío a 90°.

Este colorante, soluble en agua, tiñe el algodón y la celulosa regenerada, en tina alcalina de hidrosulfito, con matices amarillos claros, de muy buena solidez al cloro, al lavado y a la ebullición en sosa.

5.

Se obtiene también el mismo colorante si primeramente se monoacila el ácido 1-amino-antraquinon-5-sulfónico en N-metil-pirrolidona con bicloruro de ácido isoftálico y luego se le hace reaccionar con 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona.

10.

Prescripción tintórea A:

Se disuelven en 50 partes de agua caliente 0,2 partes de colorante. La solución amarilla obtenida se vierte en una solución, calentada a 50°, de 2 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 30% y 1,2 partes de hidrosulfito sódico en 350 partes de agua; inmediatamente pueden introducirse 10 partes de algodón, que se tiñen durante 45 minutos a 50°, con adición de 12 partes de cloruro sódico. Después del tinte, se oxida, se lava, se acidifica, se enjuaga bien y se enjabona en ebullición.

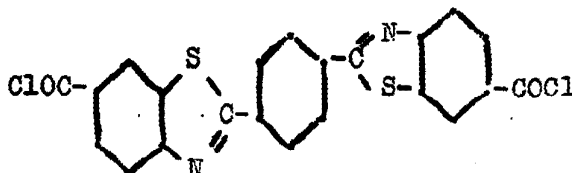
15.

20.

EJEMPLO 2.

Se agita durante 2 horas a 165° una suspensión fina de 1,0 parte de ácido 1-amino-antraquinon-6-sulfónico y 0,8 partes de bicloruro de ácido bicarboxílico, de la fórmula

25.

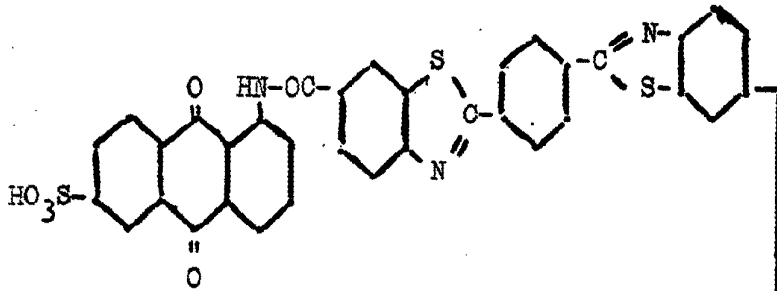




287175

en 20 volúmenes de N-metil-pirrolidona, se la filtra y se la diluye con 200 partes de etanol. El colorante de la fórmula

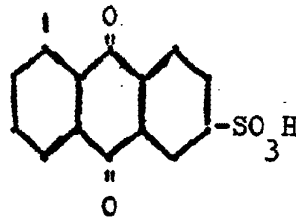
5.



10.



15.



20.

aislado según el método corriente, se suspende en éter y se calienta la suspensión hasta temperatura de ebullición, se la filtra y se seca el filtrado. El colorante así obtenido constituye un polvo de color amarillo obscuro, que se disuelve limpidamente en el agua y que tiñe el algodón, por el método indicado en el ejemplo 1, con tonos amarilloverdosos sólidos.

25.

EJEMPLO 3.

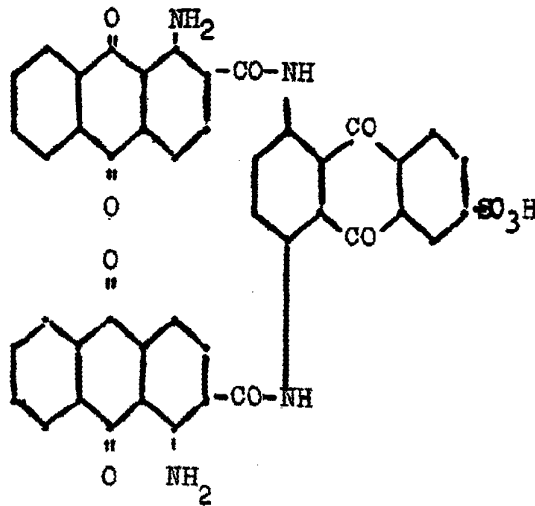
30.

Una solución de 3,4 partes de la sal sódica del ácido 1,4-diaminoantraquinon-6-sulfónico en 90 partes de



N-metilpirrolidona se mezcla en agitación con 6,0 partes de cloruro del ácido 1-aminoantraquinon-2-carboxílico y luego se agira durante 3 horas a 130° y durante 2 horas a 150°. El colorante aislado después de varias horas de agitación a temperatura ambiente tiñe el algodón, en tina, con tonos de color burdeos, de buenas propiedades de solidez. Este colorante corresponde a la fórmula

10.



15.

20.

EJEMPLO 4.

Con calentamiento, se disuelven en 90 partes de N-metilpirrolidona 4,1 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-antraquinon-6-sulfónico. Se añaden a 90° a la solución obtenida 3,3 partes de cloruro del ácido 1,9-isotiazol-antron-2-carboxílico y se prosigue el calentamiento, con agitación, durante 4 horas a temperatura de 95 a 100° y durante 2 horas a temperatura de 130 a 140°. Después de enfriada la mezcla reaccional hasta la temperatura ambiente, seaisla por

25.

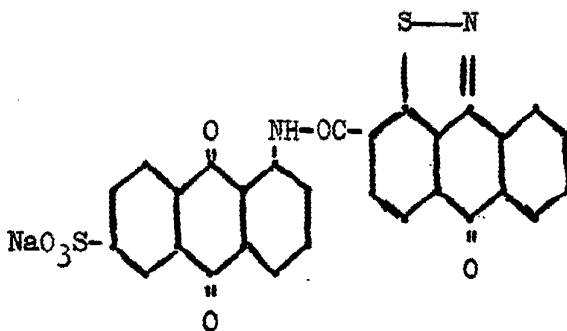
30.



287175

filtración el colorante de la fórmula

5.



10.

y se le lava con N-metilpirrolidona y acetona. Después de secado en vacío, el nuevo colorante constituye un polvo amarillo que tiñe el algodón y la celulosa regenerada, en tina de hidrosulfito, con tonos amarilloverdosos sólidos.

15.

Si en este ejemplo se emplea, en lugar del ácido 1-aminoantraquinon-6-sulfónico, la misma cantidad de la sal sódica del ácido 1-aminoantraquinon-5-sulfónico, se obtiene un colorante amarillo de las mismas buenas propiedades.

20.

EJEMPLO 5.

Se suspenden a 90° 5,1 partes del producto de mono condensación descrito en el ejemplo, a base de 1-amino-5-benzoilamino-antraquinona y bicloruro de ácido isoftálico, en 70 partes de N-metilpirrolidona y se añade la solución de la sal sódica de 3,4 partes de ácido 1-aminoantraquinon-6-sulfónico en 70 partes de N-metilpirrolidona. Agitando bien, se calienta durante 4 horas a temperatura de 95 a 100° y luego durante 3 horas todavía a temperatura de 120 a 125°. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se aísla por filtración el colorante de la fórmula.

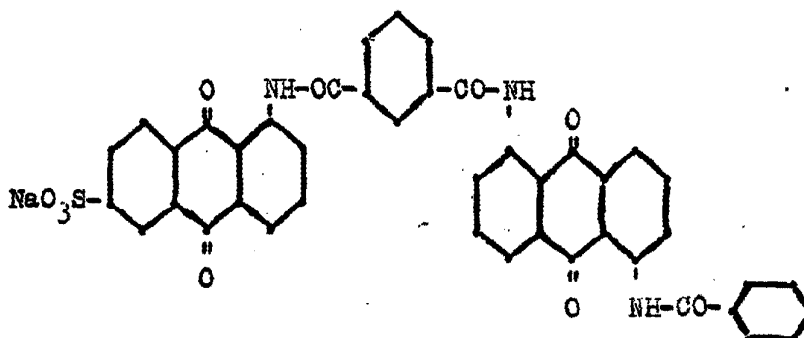
25.

30.



1963

287175



se le lava con N-metilpirrolidona y se le seca en vacío a 80°.

15. Con este colorante se tiñen el algodón y la celulosa regenerada, en tina alcalina de hidrosulfito, con tonos amarillo puros de buenas propiedades de solidez.

Si en este ejemplo se emplea, en lugar de la 1-amino-5-benzoilaminosantraquinona, la cantidad equivalente de 1-amino-5-(p-clorobenzoilamino)-antraquinona, se obtiene un colorante de propiedades semejantes.

EJEMPLO 6.

25. En un molino de bolas se muelen durante la noche, en 100 partes de nitrobencono seco 6,7 partes de 1-aminoantraquinona y 12,0 partes de bicloruro del ácido isoftálico. Se pasa a un matraz agitador la suspensión cristalina, de color amarillo, se le añaden 2,0 partes de cloruro de tionilo y se calienta a temperatura de 90 a 95°. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se separa por filtración la papilla cristalina, constituida por agujas de color amarillo pálido, se la lava con acetona y se la seca en vacío a 50°.

30.

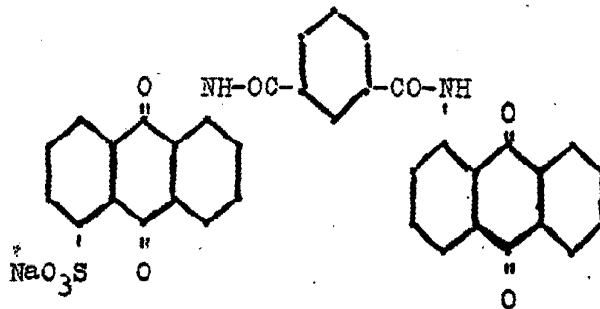
287175 18 A



5. 3,9 partes del producto de monocondensación así obtenido se disuelven en 70 partes de N-metil-pirrolidona a 90° y se añade la solución de la sal sódica de 3,4 partes de ácido 1-aminoantraquinon-5-sulfónico en 70 partes de N-metil-pirrolidona. Se calienta con agitación a temperatura de 90 a 95°, durante 4 horas, y luego a temperatura de 120 a 130° durante 2 horas todavía. A continuación se vierte el conjunto sobre agua helada y se aísla por filtración el colorante de la fórmula

10.

15.



20.

que se lava con agua y se seca en vacío a 100°.

Con este colorante se tiñen el algodón y la celulosa regenerada, en tina alcalina de hidrosulfito, con tonos amarilloverdosos de muy buenas propiedades de solidez.

25.

Si en este ejemplo se emplea, en lugar de la sal sódica del ácido 1-aminoantraquinon-5-sulfónico, la misma cantidad de la sal sódica del ácido 1-aminoantraquinon-6-sulfónico, se obtiene un colorante amarillo de propiedades semejantes.

EJEMPLO 7.

30.

En un molino de bolas se muelen finamente durante la noche 5,35 partes de 1-amino-5-nitro-antraquinona y 8,0 partes de bicloruro del ácido isoftálico en 100 partes de nitrobenceno seco. Des-



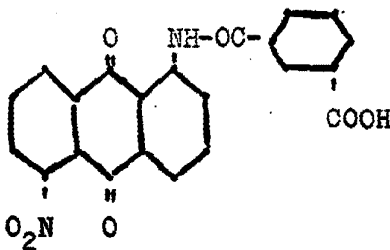
2871

pués de añadir 1 partes de cloruro de tionilo, se calienta la preparación a 45° durante una hora todavía, en un matraz de agitación, para completar la acilación. Se separa luego por filtración la papilla cristalina, constituida por agujetas de color amarillo claro, del producto de monocondensación de bicloruro de ácido isoftálico y 1-amino-5-nitro-antraquinona, se la lava con acetona y se la seca en vacío a 40°.

5.

8,7 partes del producto así obtenido se disuelven en ebullición en 240 partes de piridina y, después del enfriamiento, se vierten en 720 partes de agua a 40°; luego se filtra a temperatura ambiente el producto de saponificación, de la fórmula

10.



15.

20.

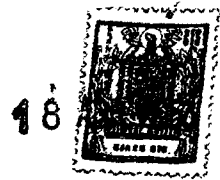
y se le seca en vacío a 100°.

El producto nitro así obtenido se reduce a amina, por ejemplo mediante calentamiento con fenilhidrazina en o-diclorobenceno.

25.

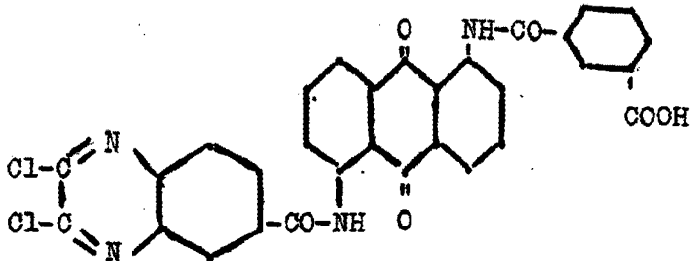
3,7 partes de cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalín-6-carboxílico se añaden a la solución de 3,2 partes de 1-amino-4-(3'-carboxifenilamino)-antraquinona en 100 partes de nitrobenzeno seco y se condensa, agitando, durante 6 horas a temperatura de 120 a 125° y durante 2 horas más a temperatura de 140 a 145°. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se separa por filtración el producto de acilación de la fórmula

30.



287175

5.



10.

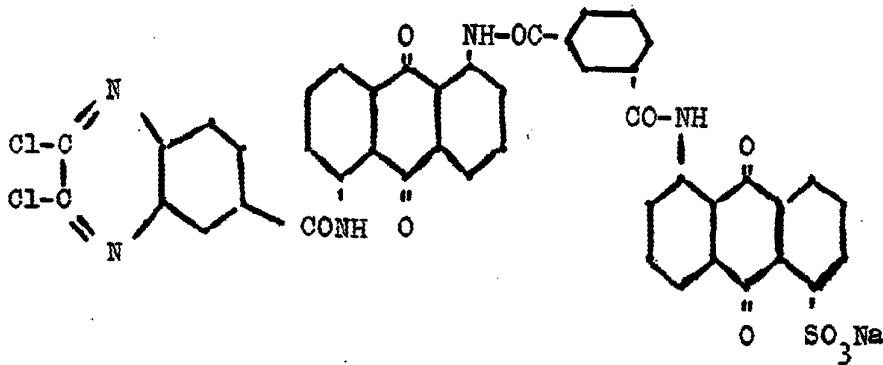
se le lava con acetona y se le seca en vacío a 75°.

3,9 partes del producto así obtenido se transforman luego, por calentamiento con 2 partes de cloruro de tionilo en 20 partes de nitrobenceno, en el correspondiente cloruro de ácido carboxílico.

15.

3 partes del cloruro de ácido así obtenido se condensan durante 12 horas, a temperatura de 170 a 175°, con 1,8 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-antraquinon-6-sulfónico en 100 partes de dióxido tetrametilsulfónico y luego se vierte en agua la mezcla reaccional, se aísla por filtración el colorante de la fórmula

20.



25.

30.

y se le seca en vacío a 80°.

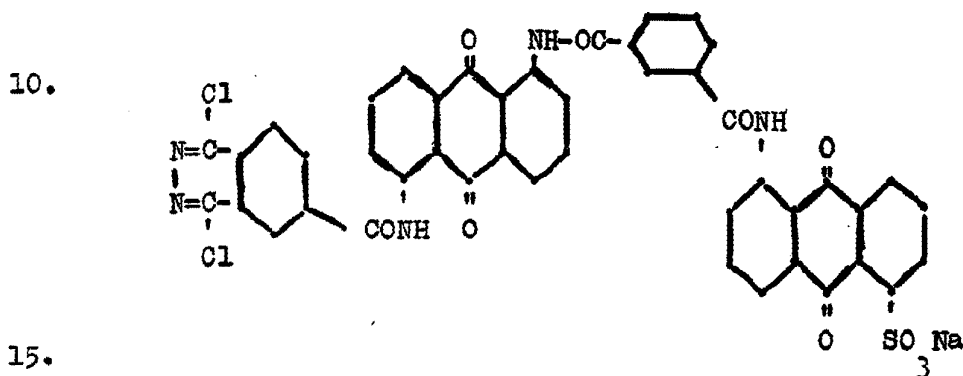


AC. 1903

287175

Con este colorante se tiñen el algodón y la celulosa regenerada, en tina alcalina de hidrosulfito, con tonos amarillo oliváceos, de muy buena solidez al lavado y a la ebullición en sosa.

5. Si en este ejemplo se emplea, en lugar del cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxílico, el isómero cloruro de 1,4-dicloro-ftalazin-carboxílico, se obtiene un colorante de tina de la fórmula



EJEMPLO 8.

20. Se suspenden 1,45 partes de ácido 4,11-fluoranten-dicarboxílico en 70 partes de nitrobenzenceno y, después de añadir 0,3 partes de piridina y 1,7 partes de cloruro de tionilo, se agita el conjunto a 135° durante una hora. Después de eliminar el cloruro de tionilo excedente por destilación de 10 partes de nitrobenzenceno bajo presión reducida, se añade la solución

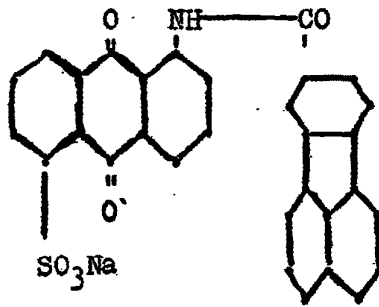
25. del cloruro de ácido fluoranten-dicarboxílico a la suspensión, calentada a 80°, de 3,75 partes de la sal sódica del ácido 1-aminoentraquinon-5-sulfónico en 70 partes de tetrametilensulfona. Se agita esta mezcla durante 2 horas a 120° y durante

30. 1 hora a temperatura de 135 a 140° y luego se separa el colorante originado, de la fórmula

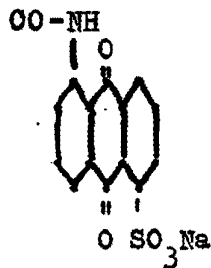


287175

5.



10.



15.

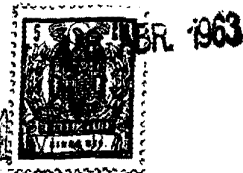
Este colorante se disuelve en agua dando coloración amarilla y tiñe el algodón, en tina de color rojo cereza, con tonos amarillos.

EJEMPLO 9.

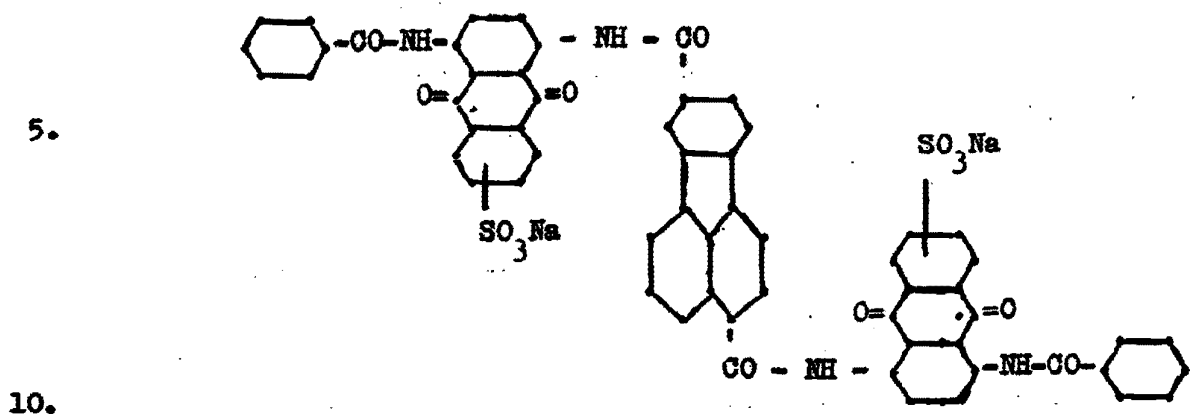
20.

Si en el ejemplo 8 se reemplaza el ácido 1-amino-antraquinon-5-sulfónico por 4,6 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-benzoilaminoantraquinon-6- o -7-sulfónico, se obtiene un colorante que tiñe el algodón, en tina verde olivácea, con tonos anaranjados parduscos. Este colorante corresponde a la fórmula

25.



287



15. El material de partida puede obtenerse por monobenzoilación de la sal sódica del ácido 1,4-diaminoantraquinon-6-sulfónico en N-metil-pirrolidona a 20°.

EJEMPLO 10.

20. Una suspensión de 3,75 partes de la sal sódica del ácido 1-aminoantraquinon-5-sulfónico en 70 partes de tetrametilsulfona se mezcla a 70° con 2,2 partes del cloruro de ácido dicarboxílico de la fórmula

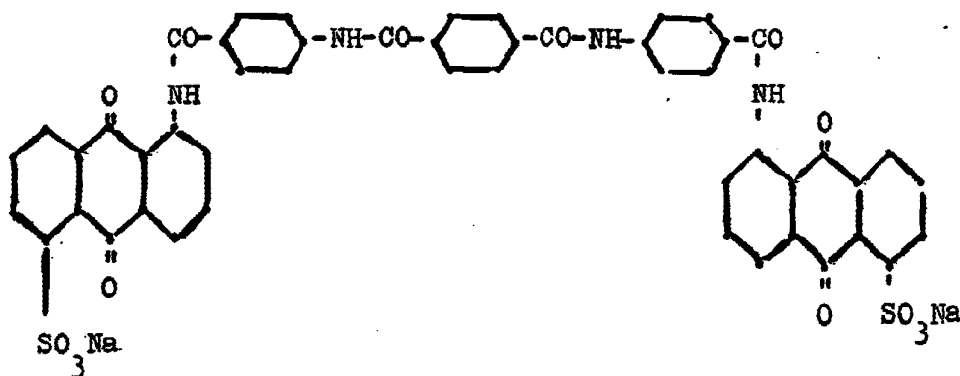
25.





Se agita esta mezcla a 125° durante 3 horas y, después de enfriar hasta 50°, se la trata con 70 partes de benceno. El colorante aislado tiñe el algodón, en tina roja, con tonos amarillos; corresponde a la fórmula

5.



Si se reemplaza el ácido 1-aminoantraquinon-5-sulfónico por el ácido 1-aminoantraquinon-5-sulfónico, se obtiene un colorante de tina que tiñe de un amarillo algo más verdoso.

20.

EJEMPLO 11.

Se incorporan a 100 partes de oleum, de 5% de contenido de SO_3 , 2,8 partes de 2,5-di-(1'-amino4'-acetilamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol y se agita durante 6 horas, a temperatura ambiente, la solución originada. Luego se vierte ésta cuidadosamente sobre unas 500 partes de hielo y agua. Se aísla por filtración el producto precipitado, se le disuelve en 500 partes de agua a temperatura de 70 a 80° y se le neutraliza con solución de hidróxido sódico. Después de añadir 12 par-

25.

30.



287175

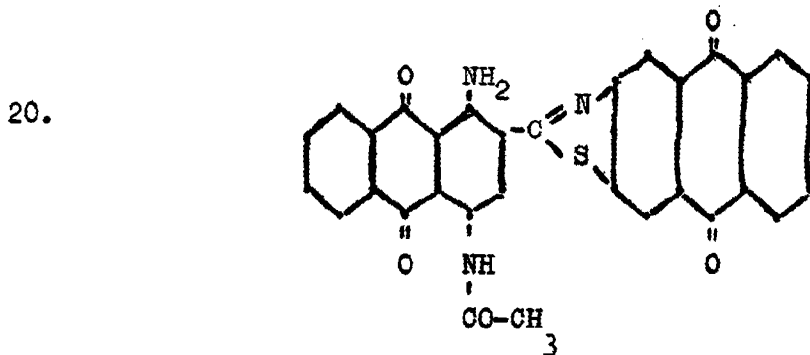
tes de cloruro sódico, se aísla por filtración el colorante precipitado y se le seca en vacío. El nuevo colorante es una mezcla constituida por las sales sódicas de un ácido monosulfónico y un ácido bisulfónico del producto de partida, y se disuelve completamente en el agua, dando coloración azul.

5. Procediendo conforme a la prescripción tintórea B, se obtienen con este colorante tinturas azules de buenas propiedades de solidez.

10. Si en lugar del compuesto mencionado primeramente se emplea la misma cantidad de 2,5-di(1'-amino-4'-propionilamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol, se obtiene un colorante muy parecido.

EJEMPLO 12.

15. A 100 partes de oleum de 27% de contenido de SO₃ se incorporan 2,6 partes del colorante de la fórmula



25. y se agita durante 23 horas, a temperatura ambiente, la solución originada. Luego se vierte cuidadosamente la mezcla reaccional sobre unas 500 partes de hielo y agua y se aísla por filtración el producto precipitado. Se suspende el filtrado húmedo en 1000 partes de agua a temperatura de 70 a 80° y

30.

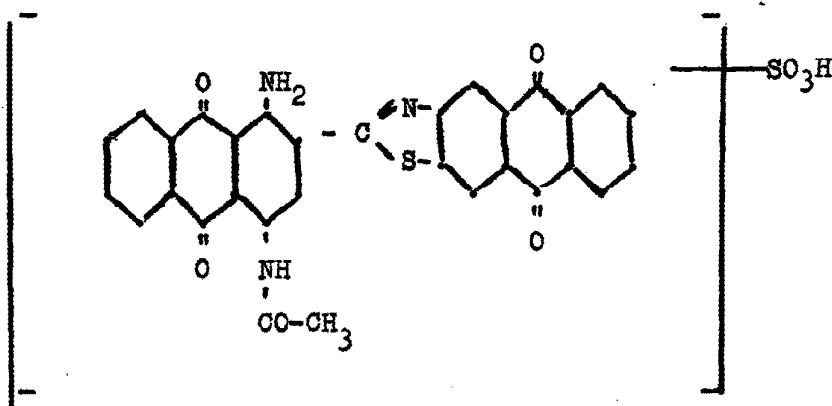


287175

se neutraliza la suspensión añadiéndole solución de hidróxido sódico. Se aísla por filtración el producto completamente neutralizado, se le lava un poco con agua y se le seca en vacío. El nuevo colorante corresponde como ácido libre a la fórmula

5.

10.



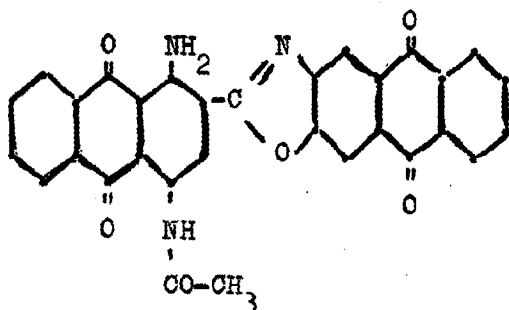
15.

Es completamente soluble en agua, dando coloración azul, y empleando según la prescripción tintórea B proporciona tinturas verdiazules densas, de buenas propiedades de solidez.

20.

Si en este ejemplo se emplea, en lugar del colorante mencionado primeramente, el de la fórmula

25.



30.

y se procede tal como se ha descrito, se obtiene igualmente



y se procede tal como se ha descrito, se obtiene igualmente un ácido sulfónico de colorante soluble en agua, que, empleado según la prescripción tintórea B, proporciona tinturas azules rojizas.

5. Prescripción tintórea B:

10. Se disuelven 2 partes del colorante en 500 partes de agua a 60°. El colorante disuelto se tina en un baño tintóreo que contiene 20 partes de lejía sódica al 30% y 12 partes de hidrosulfito sódico en 3500 partes de agua. En este baño tintóreo se introducen a 50° 100 partes de algodón bien humectado y se tiñe a 50° durante 45 minutos. Al cabo de 10 minutos de tinción, se añaden 60 partes de cloruro sódico y, después de 20 minutos más de tinción, 60 partes de cloruro sódico. A continuación se retira el algodón del baño, se le oxida, se le neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga en agua caliente y agua fría y se le seca.

15.



NOTA

287175

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 4750/62 del 18 de abril de 1962 y Nº 2369/63 del 25 de febrero de 1.963, existiendo en ambas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para preparar colorantes de tina solubles en agua, que contienen por lo menos un grupo de ácido sulfónico y por lo menos un grupo acilamino, sobre todo un grupo aroilamino, caracterizado por:

10.

a) someterse a una hidrólisis suave un colorante de tina antraquinónico que presenta un grupo carbonamídico, carece de puente azoico y contiene por lo menos un grupo de haluro sulfónico o de éter sulfónico ligado por su átomo de azufre a un átomo de carbono de un núcleo antraquinónico,

15.

o bien

20.

b) tratarse con agentes sulfonantes un colorante de tina que contiene dos radicales antraquinónicos y un grupo acilamínico no sulfonable, hasta introducir por lo menos un grupo de ácido sulfónico o una agrupación convertible por saponificación en grupo de ácido sulfónico, y eventualmente someterlo a hidrólisis,

25.

o bien

c) acilarse en el grupo amínico, con agentes de acilación, antraquinonas que presentan por lo menos un grupo amínico acilable, de modo que se originen colorantes de tina



1963

28

que presenten por lo menos 2 radicales antraquinónicos y por lo menos un grupo de ácido sulfónico ligado directamente a un núcleo antraquinónico y, en el caso de que en el material de partida por acilar no exista ningún grupo SO_3H , elegirse

5. los agentes de acilación que, junto al grupo acilante, contienen un grupo estable de ácido sulfónico, ligado a un átomo de carbono de un núcleo antraquinónico, o una agrupación transformable en un grupo de ácido sulfónico de dicha índole en las condiciones de la reacción.

10. 2. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado por saponificarse mediante tinación y reoxidación cloruros de ácido antraquinon-sulfónico con grupo de cloruro sulfónico ligado directamente a la antraquinona y por lo menos 2 radicales antraquinónicos de 4 anillos yuxtaposados a lo sumo cada uno, que presentan por lo menos un grupo aroilamino, convirtiéndolos en los correspondientes ácidos sulfónicos.

20. 3. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado por acilarse, mediante haluros ácido antraquinoncarboxílico, ácidos aminoantraquinon-sulfónicos que tienen los grupos de ácido sulfónico ligados directamente al núcleo antraquinon-sulfónico y presentan por lo menos un grupo amínico acilable.

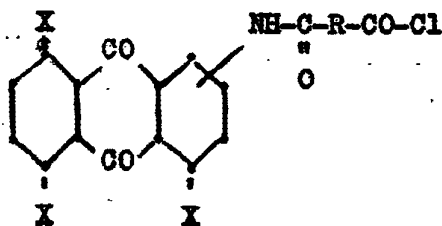
25. 4. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 3, caracterizado por emplearse como haluros de ácido antraquinoncarboxílico compuestos provistos de grupos amínicos, como los haluros de ácido 1-aminoantraquinon-2-carboxílico o los cloruros de ácido aroilaminoantraquinoncarboxílico.

18 AB
287175



5. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 3, caracterizado por emplearse como haluros de ácido antraquinoncarboxílico los de la fórmula

5.



10.

donde una de las X significa un grupo benzoilamínico, las demás X significan átomos de hidrógeno y R significa un radical alquilénico o arilénico.

15.

6. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 3, caracterizado por emplearse por un grupo amínico acilable del ácido aminoantraquinonsulfónico 1 mol, por lo menos, del cloruro de ácido.

20.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por ligarse entre sí, por acilación del grupo amínico mediante haluros de ácido dicarboxílico, dos aminoantraquinonas de las que una, por lo menos, presenta un grupo de ácido sulfónico unido directamente por su átomo de azufre a un átomo de carbono del núcleo antraquinónico.

25.

8. Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, caracterizado por sulfonarse antraquinon-tiazolil-antraquinonas o antraquinon-oxazolil-antraquinonas y respectivamente antraquinon-oxodiazolil-antraquinonas que presentan un grupo acilamínico alifático.

30.



267175

9. Procedimiento para preparar colorantes de tina solubles en agua.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintinueve páginas foliadas y escritas a máqui-

5. na por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 de abril de 1963.

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

JAVIER IBERN MIRALLES

R.P.