



289427

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",  
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domici-  
liada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos colo-  
rantes de tina que presentan una, por lo menos, agrupación  
de ácido fosfórico estable en la tina y 5, por lo menos, ani-  
llos yuxtacondensados o 2, por lo menos, sistemas tinables.

5. En concepto de colorantes de tina deben entenderse  
aquí los colorantes tinables con grupos ceto, que por reduc-  
ción pueden transformarse en una forma llamada leuco o de tina,  
la cual presenta para las fibras de celulosa natural o regene-  
rada mejor afinidad que la forma no reducida y puede volverse  
10. por oxidación al sistema cromóforo original. Como colorantes

289427



- de tina apropiados cabe mencionar los colorantes de tina del ácido perilentetracarboxílico, del ácido naftalintetracarboxílico, de las series pirenquinónica, benzoquinónica y naftoquinónica y los colorantes de tina indigoides y en particular los de la serie antraquinónica, por ejemplo los que contienen un anillo 9,10-dioxoantracénico y además dos, por lo menos, anillos yuxtacondensados carbocíclicos o heterocíclicos o que constan de varias unidades antraquinónicas. Como colorantes antraquinónicos cabe mencionar sobre todo los que constan de dos o más unidades antraquinónicas unidas entre sí directamente o, por ejemplo, por medio de un puente -NH-, un puente -CH=N-N=CH-, un puente alquilénico o arilendiamínico o un radical de ácido dicarboxílico o policarboxílico, o por medio de uno o varios anillos imidazólicos, triazólicos, triacénicos, de ácido ciamelúrico, pirimidínicos, quinazolínicos, oxazólicos, oxodiazólicos o tiazólicos.
- 5.
- 10.
- 15.

Como ejemplos de colorantes de tina antraquinónicos cabe mencionar los de las clases siguientes:

- tiofantraquinonas,
  - antrapirimidinas,
  - antrapiridonas,
  - isotiazolantronas,
  - quinazolinantraquinonas,
  - oxazolentraquinonas,
  - tiazolantraquinonas,
  - oxodiazolantraquinonas,
  - antraquinonil triazoles,
  - acilaminoantraquinonas,
  - pirazolantraquinonas,
  - dipirazolantronilos,
- 20.
- 25.
- 30.



289427

- 5. - pirazinoantraquinonas,
- hidrazonantraquinonas,
- azometinantraquinonas,
- azaantraquinonas,
- azabenzantronas,
- antraquinonacridonas,
- indantronas,
- tioxantonantraquinonas,
- antrimidas,
- 10. - antrimidocarbazoles,
- dihidroacridinas,
- antantronas,
- pirantronas,
- dibenzopirenquinonas,
- 15. - dibenzoantronas,
- isodibenzoantronas,
- flavantronas,
- acediantronas, y
- 20. - los compuestos ftalofílicos de hidrocarburos binucleares y polinucleares.

25. En concepto de agrupación de ácido fosfórico "estable en la tina" deben entenderse las agrupaciones de ácido fosfórico y tiofosfórico que en las condiciones corrientes del tinte no se disocian de la tina acuosa, de modo que en el colorante obtenido por oxidación de la tina se conserva todavía la agrupación de ácido fosfórico y puede demostrarse, por ejemplo,

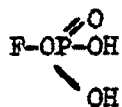
30. mediante análisis elemental (fósforo). Se entienden pues también como estables las agrupaciones de ácido fosfórico que a lo sumo son disociables en condiciones muy extremas, tales que no se presentan en el tinte de tina corriente,

289427

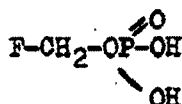


o si en una agrupación de dicha índole existen, por ejemplo, un átomo de halógeno unido a fósforo o un grupo O-alquílico que al formarse la tina es substituído por un grupo -OH-, que entonces aparece normalmente en forma de sal alcalina.

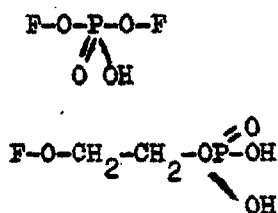
5. Ahora bien, se ha comprobado que son estables no sólo las agrupaciones de ácido fosfórico en las que el fósforo está ligado directamente a un átomo de carbono, sino también, sorprendentemente, aquellas en las que el fósforo está ligado por medio de un átomo de oxígeno a un átomo de carbono de la molécula de colorante. Las más importantes de estas agrupaciones son las que siguen, en las que F significa de preferencia un núcleo aromático que forma un componente de la molécula de colorante y puede ser, por ejemplo, un radical arílico externo, en particular fenílico:
- 10.
- 15.



20.



25.



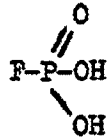
30.

Igualmente estables son las agrupaciones de índole análoga con enlace carbono-fósforo, por ejemplo:

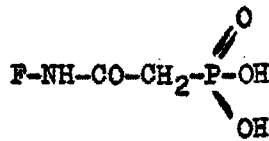
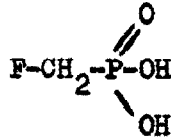
289427



5.



10.



15.



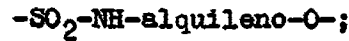
No son estables en la tina las agrupaciones de ácido fosfórico que están ligadas a la molécula de colorante por medio de un puente

20.



o bien un puente

25.



En estos casos se produce un ataque de mayor trascendencia, en el que la agrupación de ácido fosfórico se disocia en la tina.

289427



5. Además de estos substituyentes, los colorantes de tina de este invento pueden contener también substituyentes usuales, como átomos de halógeno, grupos de alquilo y alcoxi, grupos acilamino y similares, así como grupos (o átomos) reactivos, que eventualmente pueden establecer un enlace químico consigo mismos o con la fibra. Como ejemplos de tales substituyentes cabe mencionar sobre todo los grupos sulfatoalquílicos, los grupos clorotriacinilamínicos, los grupos cloropropionilamínicos y las agrupaciones cloropirimidínicas.

10. Se llega a los nuevos colorantes por métodos ya de sí conocidos, por ejemplo introduciendo una agrupación de ácido fosfórico de la índole mencionada en colorantes de tina que constienen 5, por lo menos, anillos yuxtacondensados o 2, por lo menos, sistemas tinables, o en productos intermedios que por obra de dicha introducción se transforman en colorantes de tina de tal índole o que posteriormente son transformados, de manera ya de sí conocida, en colorantes de tina.

15. Así, pueden fosforarse directamente colorantes de tina, por ejemplo por medio de pentóxido fosfórico o por medio de ácidos polifosfóricos; o bien pueden convertirse en los correspondientes derivados fosforados, por cambio de los substituyentes móviles, colorantes de tina que presentan en la molécula substituyentes móviles, por ejemplo átomos de halógeno móviles, por medio de fosfitos metálicos (por ejemplo Na-, K- o fosfitos amónicos) o por medio de ésteres, de ácidos fosforosos (por ejemplo trialquilfosfitos o triarilfosfitos).

20. Los derivados fosforados se obtienen también por conversión directa de colorantes de tina con mezclas de cloruro de aluminio/tricloruro de fósforo, de preferencia a temperatura elevada y bajo presión, y con hidrólisis y oxidación consecuti-

25.

30.

289427

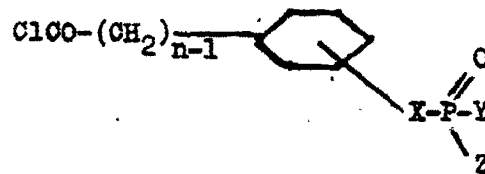


5. vas. Por fosfatación directa de colorantes de tina que presentan grupos fosfatables hidroxílicos, mercápticos o amínicos a lo sumo secundarios, por ejemplos mediante oxiclorigo fosfórico, oxibromuro fosfórico, ácido orto- y polifosfórico,  $P_2O_5$ ,  $POCl_3$ ,  $PBr_3$ ,  $P_2S_5$  y los agentes de fosfatación análogos a los de la patente norteamericana nº 2.183.998 se preparan igualmente colorantes de tina según este invento.

10. La introducción según este invento de grupos de ácido fosfórico en colorantes de tina puede efectuarse también simultáneamente a la preparación del colorante, si para ello se emplean materiales de partida que presenten ya la agrupación deseada. Así, por ejemplo, mediante acilación de aminoantraquinonas por medio de agentes de acilación que presentan un grupo de ácido fosfórico de la índole mencionada pueden prepararse valiosos colorantes de tina hidrófilos. Como agentes de acilación cabe mencionar aquí a título de ejemplo los cloruros de ácido fosfatoacético y en particular los haluros fosfáticos de la fórmula general

15.

20.



25.

donde

n significa un número entero por valor de 2 a lo sumo,  
 X significa un enlace directo, un átomo de oxígeno,  
 un grupo etilsulfónico, un grupo sulfon-N-etilamido,

289427



un grupo alquílico o un grupo alcoxi (que presenta unilateralmente o bilateralmente un átomo de oxígeno) e

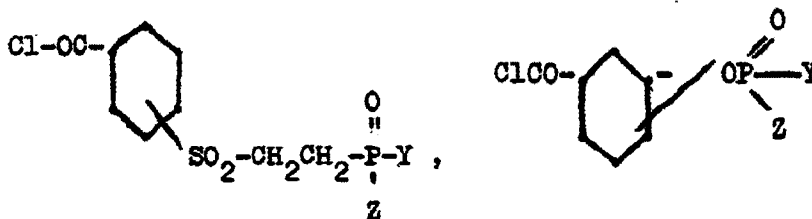
Y y Z significan recíprocamente un átomo de halógeno (en particular un átomo de cloro), un grupo amínico sustituido o insustituido, un grupo HS, un grupo arilmercapto, alquilmercapto, ariloxi o alquiloxi o, sobre todo, un grupo hidróxilo o un grupo R-O (R = un catión).

5.

10.

Como compuestos de esta clase cabe mencionar los de las fórmulas

15.



20.

(donde Y y Z tienen el significado ya expuesto) o en particular los derivados de ácido cloroformilaril- o -aralquilsfosfónico, como por ejemplo los de las fórmulas

25.



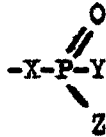
Asimismo son utilizables como agentes de acilación, por ejemplo, los derivados de trihalogentriazina, en particular



239127

del cloruro de cianuro, en los que uno o dos de los átomos de halógeno unidos al anillo cianúrico están reemplazados por un grupo de la fórmula

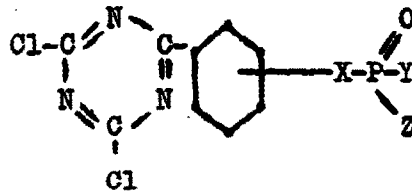
5.



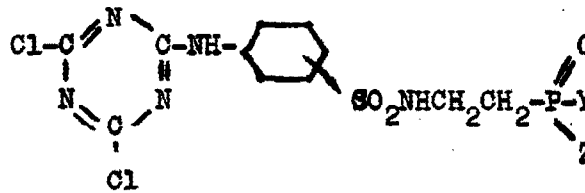
donde X, Y y Z tienen el significado expuesto antes, ligado directamente o por un puente arilamino, ariloxi, ariltio, alquilamino o alquilarilamino. Como compuestos de esta clase cabe mencionar a título de ejemplo los de las fórmulas siguientes:

10.

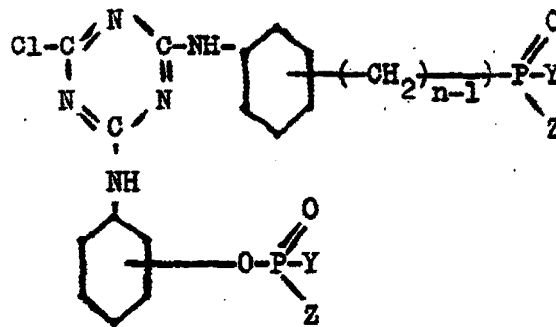
15.



20.



25.

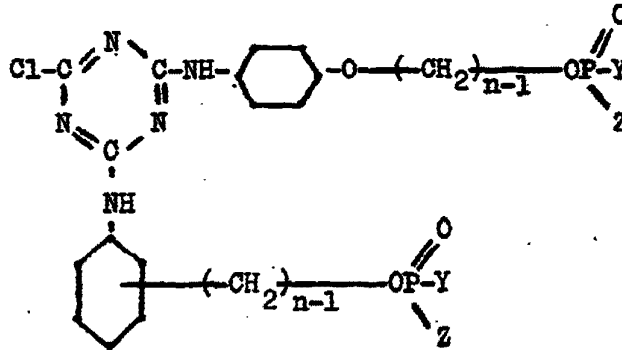


28927



o bien

5.



(donde

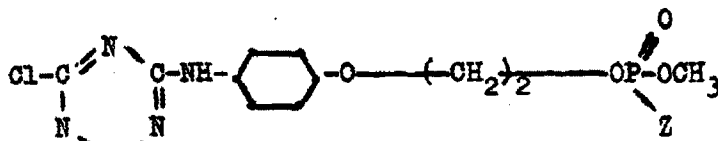
10.

n representa un número entero positivo por valor de 5 a lo sumo e

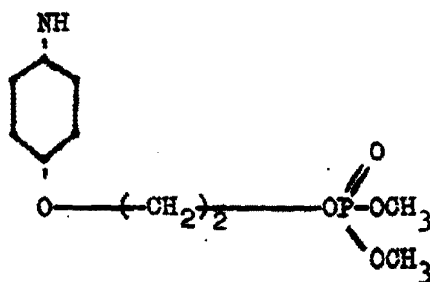
Y y Z tienen el significado expuesto antes),

como en particular posiblemente el compuesto de la fórmula

15.



20.



25.

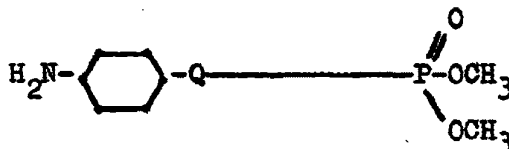
Los colorantes cuyo grupo o cuyos grupos de ácido fosfórico están ligados por medio de un anillo heterocíclico, por ejemplo por medio de un anillo pirimidínico o por medio de un anillo triazínico, como es el caso en las cinco últimas fórmulas mencionadas antes, pueden prepararse también

283427



5. según el invento partiendo de colorantes que contienen ya un anillo heterocíclico que presenta además por lo menos un átomo de halógeno lábil y substituyendo en éste total o parcialmente, por reacción con una amina que contiene la agrupación de ácido fosfórico, los átomos de halógeno lábiles por el radical correspondiente. Así, por ejemplo, puede hacerse reaccionar un colorante 2,4-dicloro-6-antraquinonilaminotriazínico o un colorante 2-cloro-4,6-bisantraquinonilamínico con una amina de la fórmula

10.



15. donde Q significa un enlace directo, un grupo CH<sub>2</sub> o un puente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O.

20. En el caso de que en las aminoantraquinonas que se han de acilar exista ya un grupo de ácido fosfórico de la clase mencionada, como ocurre por ejemplo en las 1-amino-4-, -5- o -8-fosfatobenzolaminoantraquinonas, pueden emplearse también para acilar el grupo amino libre los agentes de acilación corrientes.

25. Como agentes de acilación cabe mencionar los provistos o no de otras agrupaciones acuosolubilizantes, como por ejemplo los haluros alifáticos o los ácidos polibásicos alifáticos o, de preferencia, aromáticos, como por ejemplo el ácido oxálico, el ácido sulfobenzóico, el ácido sulfoacético, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico y tereftálico, el ácido azobenzoldi-

282427

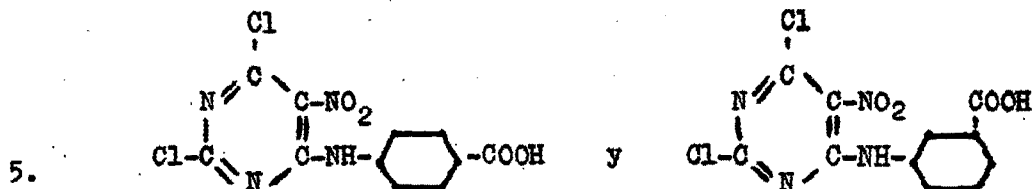


- carboxílico, el ácido azofenildicarboxílico, el ácido carboxílico de dianilida del ácido perilentetracarboxílico, el ácido antantrondicarboxílico, el ácido furandicarboxílico y tiofendicarboxílico, y en particular los haluros del ácido barbitúrico y del ácido cianúrico y, respectivamente, sus
5. productos de condensación, en cuyo empleo pueden originarse directamente los productos valiosos de este invento que presentan dos o más radicales antraquinónicos; de estos últimos agentes de acilación cabe mencionar a título de ejemplo:
10. - el cloruro del ácido ciamelúrico y sus productos de monocondensación,
- el cloruro cianúrico y sus productos de monocondensación análogos con alcoholes, fenoles, mercaptanos, amoniaco y aminas, en particular sulfoarilaminas
15. con o sin carácter de colorante,
- la 2,4,6-tricloropirimidina,
- la 2,4,6-tribromopirimidina,
- la 2,4,5,6-tetracloropirimidina,
- la 2,4-dicloro-6-metilpirimidina,
20. - la 2,4-dicloro-5-nitropirimidina,
- la 2,4-dicloro-5-nitro-6-metilpirimidina,
- la 2,4,6-tricloro-5-nitropirimidina,
- el cloruro del ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico,
25. - el cloruro del ácido 2,6-dicloropirimidina-5-sulfónico,
- el ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico,
- la 2-(3'- o 4'-carboxifenilamino)-4,6-dicloropirimidina,
30. - la 2-(3'- o 4'-carboxifenilamino)-4,6,5-tricloropirimidina,



289427

- o los compuestos de las fórmulas



10. La acilación con los agentes acilantes antes mencionados, que contienen el anillo diclorotriazínico, puede efectuarse también en el sentido de hacer reaccionar primeramente el cloruro cianúrico con un derivado antraquinónico que contenga un grupo amino acilable y un grupo fosfato, en la proporción molar 1:1, y luego hacer reaccionar todavía el producto diclorotriazínico de condensación originado con un aminoantraquinona igual o diferente, hasta que los átomos de halógeno sustituíbles estén reemplazados, por lo menos en parte, por radicales estables.

15. La acilación de este invento puede realizarse en un disolvente orgánico indiferente, por ejemplo nitrobenzono, clorobenzono o bien o-diclorobenzono, a temperatura elevada. Pero en muchos casos también es posible efectuar la reacción en medio acuoso, de conveniencia en presencia de agentes ligadores de ácido, como por ejemplo el acetato sódico, el hidróxido sódico o el carbonato sódico.

20. Otra modalidad de realización de este procedimiento de síntesis consiste en que, después de la introducción de la agrupación característica de ácido fosfórico, se transforma ésta en colorantes de tina, por ejemplo por carbazolación,

289427



por formación de oxodiazol o por formación de acridona.

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 a base de celulosa natural o regenerada por los procedimientos corrientes de tinte en tina y de estampación. Las tinturas y estampados que con ellos se obtienen presentan por lo general solidez al cloro y se distinguen por excelente solidez a la luz y a la mojadura y en particular por buena solidez frente a la ebullición en sosa.

Las tinturas obtenidas con los colorantes de este invento son también sólidas al lavado 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 particularmente importante en la preparación de cueros y pieles artificiales.

En comparación con los colorantes de tina clásicos, los colorantes de tina de este invento, que presentan por lo menos un grupo OH o SH ligado al átomo de fósforo o respectivamente un radical fácil de transformar en un grupo de dicha índole, tiene la ventaja de mejor capacidad de igualización y de penetración del tinte; en la tintorería con aparatos no dan, en particular los colorantes de tina solubles en agua, aún en el caso de formarse espuma, tinturas defectuosas por segregación de colorante recidado, y la pigmentación, necesaria con los colorantes de tina clásicos en el tinte de cuerpos devanados, por ejemplo bobinas cruzadas o géneros de punto en la devanadera, huelga con los colorantes de este invento; se los puede emplear además en forma de soluciones en los

289427



- procedimientos de fulardeo de curso rápido y no requieren ninguna forma comercial de dispersión fina ni tampoco ninguna forma especial de pasta, de modo que los inconvenientes asociados con esto (inestabilidad de la pasta, polvo y necesidad de una o varias operaciones para preparar polvos finamente dispersos) desaparecen. Por último, se pueden tinar por lo general muy fácilmente, a menudo ya a la temperatura ambiente y en ocasiones con agentes de reducción suaves, que con los colorantes de tina normales sólo proporcionan resultados insatisfactorios.
- 5.
- 10.
- El paso, efectuado aún la mayoría de las veces en tintorería por motivos de seguridad, de tinar en una tina generatriz, pueden omitirse y el colorante puede tinarse en el baño tintóreo al empezar a teñir.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Gracias a la combinación de fácil solubilidad y gran velocidad de formación del compuesto leuco, se los puede utilizar con ventaja en los procedimientos de tinte y estampación de curso rápido, en los que, a causa del ahorro de tiempo que se pretende, no pueden disponerse tiempos de tinación prolongados. Empleando agentes reductores adecuados que sean prácticamente inactivos a la temperatura ambiente pero de acción reductora a temperatura elevada, por ejemplo al vaporizar, los colorantes aquí expuestos pueden usarse también, por ejemplo, según el procedimiento de impregnación y vaporización en baño único.
- A diferencia de los colorantes de tina conocidas antes, carentes de grupos de ácido sulfúrico dissociables, los colorantes aquí expuestos presentan la ventaja de que, aunque se proceda inexactamente a una acidificación después del tinte, no cabe tener prácticamente ningún deterioro de las fibras



289427

a causa de agrupaciones libres de ácido fosfórico adheridas a los colorantes.

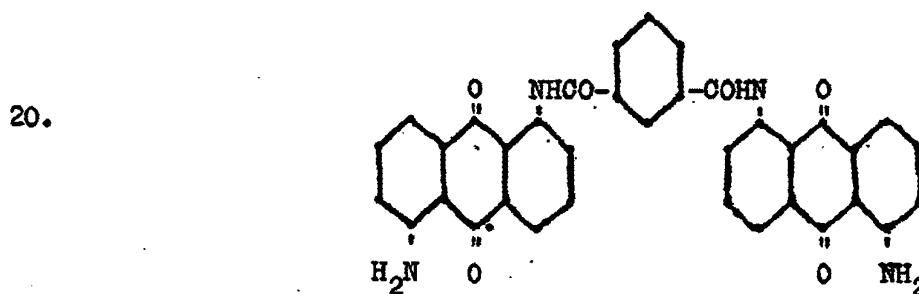
5. Los colorantes aquí expuestos presentan muy buena solubilidad en la tina y, sobre todo en el tinte con aparatos, requieren en la mayoría de los casos una cantidad de agente reductor notablemente menor que la que debe emplearse de ordinario para teñir con los colorantes de tina clásicos.

10. 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 y un volumen existe la misma relación que entre el gramo y el mililitro.

E J E M P L O 1.

15.

Se disuelven por ebullición 2 partes del producto intermediario de colorante de tina de la fórmula



25. en 100 partes de nitrobenzono seco y, agitando, se enfría la solución hasta 140°. A esta temperatura se añaden 2,2 partes de diclorofosfato de p-cloroformilfenilo en 20 partes de nitrobenzono y se agita durante 5 horas a temperatura de 140 a 145°. El colorante precipitado se separa por filtración a 90°, se lava con un poco de nitrobenzono seco

30.



289427

y con benceno seco caliente y se seca en vacío a 60°. El producto así obtenido presenta un contenido de fósforo del 5,69% y tinte el algodón y la celulosa regenerada, en tina alcalina de hidrosulfito, con tonos amarillos, intensos y de buenas propiedades de solidez.

5.

Prescripción tintórea:

1 parte del colorante obtenido se tina a 45° en 100 partes de agua, con adición de 4 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 30%, con 2 partes de hidrosulfito sódico. La tina generatriz así obtenida se agrega a una solución de 4 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 30% y 2 partes de hidrosulfito sódico en 2000 partes de agua. En el baño tintóreo así originado se tinen 100 partes de algodón durante una hora, a temperatura de 40 a 50°, con adición de 10 partes de cloruro sódico. A continuación se exprime el algodón, se le oxida al aire, se le enjuaga, se le acidifica, se le vuelve a enjuagar y se le enjabona en ebullición.

10.

15.

20.

EJEMPLO 2.

2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 se tinan a temperatura de 40 a 45°, se reoxidan con aire y por adición de 100 g de cloruro sódico por litro, se precipitan otra vez de la solución pardoamarillenta resultante. La sal sódica del producto transformado por saponificación se separa por filtración, se lava con una solución de cloruro sódico al 5% hasta que el agua de lavado sale neutra y se seca.

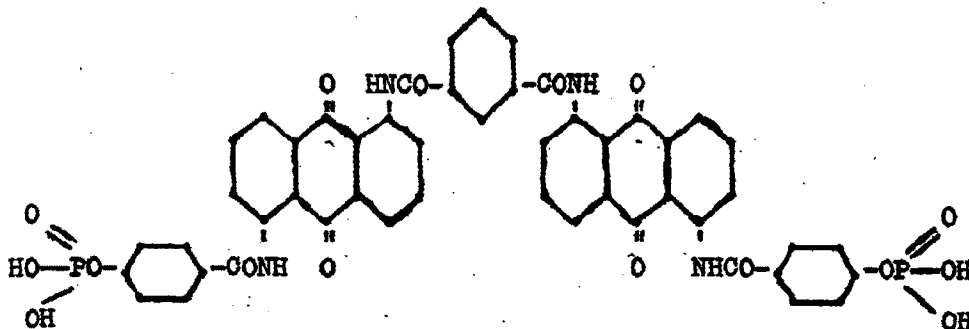
25.



289427

El nuevo colorante acuoso soluble corresponde, como ácido libre, a la fórmula

5.



10.

y tinte el algodón y la celulosa regenerada, en tina alcalina de hidrosulfito, en tonos amarillos semejantes y de las mismas buenas propiedades de solidez que el producto del ejemplo 1.

15.

Por el procedimiento del ejemplo 18 de la patente suiza 365,698, este colorante proporciona un estampado amarillo, de buenas propiedades de solidez.

Prescripción tintórea:

20.

2 partes del colorante se disuelven o se suspenden en 500 partes de agua a 60°C. El colorante disuelto o suspendido 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 60°C, 100 partes de algodón bien humectadas y se las tinte a esta temperatura durante 15 minutos, con adición de 60 partes de cloruro sódico. Luego se aumenta la temperatura hasta 70°C y se añaden 60 partes más de cloruro sódico. Des-

25.



# 289427

pués de 15 minutos, se aumenta la temperatura del baño tintóreo hasta 80° C y a esta temperatura se sigue tiñendo aún durante 15 minutos. Luego se saca el algodón del baño, se le oxida, se le neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga en agua caliente y fría y se le seca.

5.

### EJEMPLO 3.

Procediendo tal como se ha descrito en el ejemplo 1, 2 partes del producto intermediario mencionado en dicho ejemplo se condensan con 2,2 partes de diclorofosfato de m-clorofornilfenilo y el producto obtenido se tina de manera análoga a la del ejemplo 2.

10.

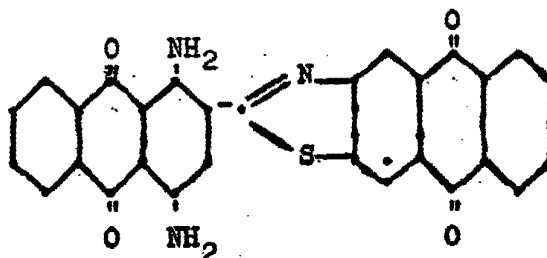
El colorante acuosoluble así obtenido, m-isómero del producto del ejemplo 2 respecto a la posición del grupo fosfato, tiñe el algodón y la celulosa regenerada, en tina alcalina de hidrosulfito y procediendo según la prescripción tintórea indicada en el ejemplo 2, con tonos amarillos, de buenas propiedades de solidez.

15.

### EJEMPLO 4.

2,5 partes del producto intermediario de colorante de la fórmula

20.



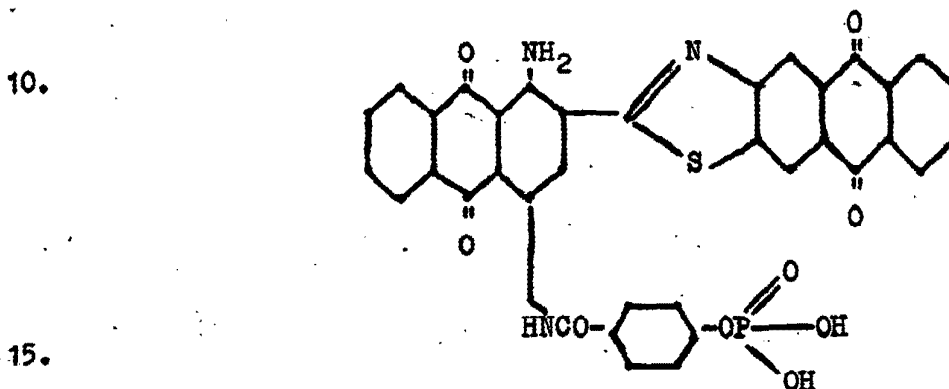
25.



289427

- finamente molido, se agitan, durante 12 horas y a 140°, en 100 partes de nitrobenzono seco, con 1,65 partes de diclorofosfato de p-cloroformilfenilo. El producto de condensación se aísla según las indicaciones del ejemplo 1 y se tina según el ejemplo 2.

El colorante así formado, de buenas solubilidad en agua, corresponde como ácido libre a la fórmula



- y tiñe el algodón y la celulosa regenerada, en tina alcalina de hidrosulfito y procediendo según la prescripción tintórea indicada en el ejemplo 2, con tonos azules, intensos y de buenas propiedades de solidez.

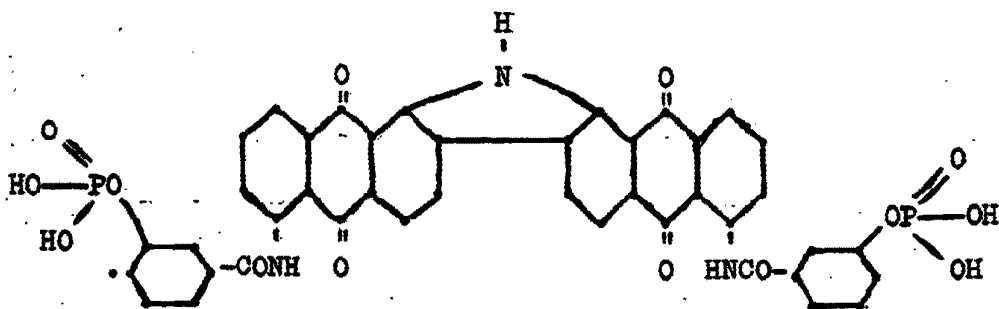
EJEMPLO 5.

- 2,3 partes de 5,5'-diamino-1,1'-diantrimidocarbazol en 100 partes de nitrobenzono seco se agitan, durante 24 horas y a temperatura de 120° a 130°, con 3,3 partes de diclorofosfato de m-cloroformilfenilo y se acaba el tratamiento como en el ejemplo 4. El colorante acuosoluble así formado corresponde como ácido libre a la fórmula



289427

5.



10.

y tñe el algod3n y la celulosa regenerada, en tina alcalina de hidrosulfito y procediendo seg3n la prescripci3n tint3rea indicada en el ejemplo 2, con tonos pardoamarillentos, intensos y de buenas propiedades de solidez.

15.

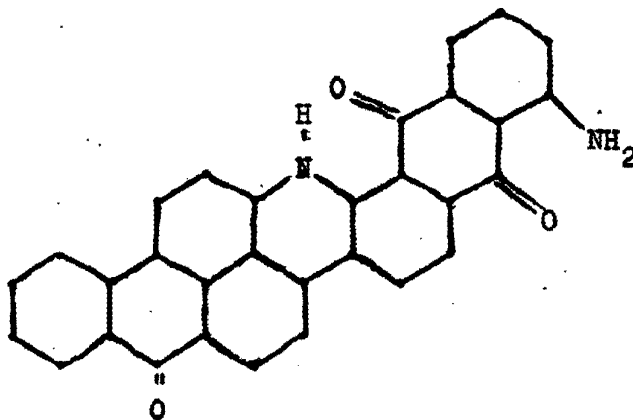
Si se emplea como componente de acilaci3n el diclorofosfato de p-cloroformilfenilo, se puede obtener de la manera antes indicada un colorante is3mero respecto a la posici3n del grupo fosf3tico, que tñe en tonos semejantes y con las mismas buenas propiedades de solidez.

E J E M P L O 6.

20.

2,3 partes del producto intermediario de colorante de la f3rmula

25.

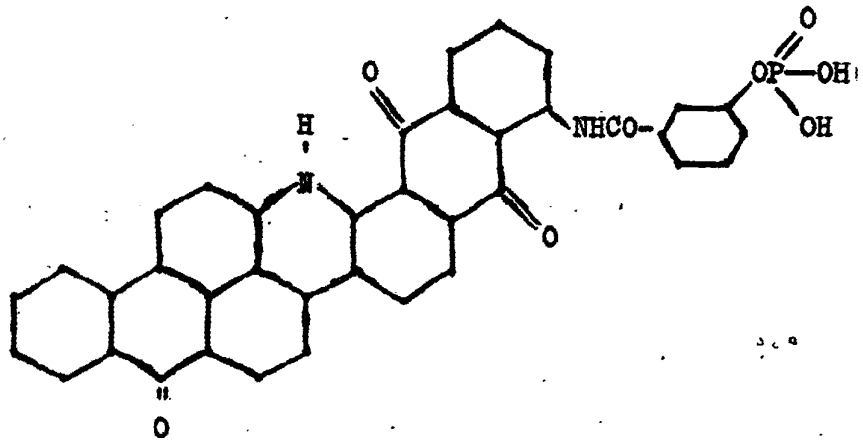




289427

5. fibamente molido, se agitan durante 24 horas y a temperatura de 120° a 130° en 100 partes de nitrobenzeno seco con 1,65 partes de diclorofosfato de m-cloroformilfenilo y se acaba el tratamiento como en el ejemplo 4. El colorante así formado, de buena solubilidad en agua, corresponde como ácido libre a la fórmula

10.



15.

20. y tiñe el algodón y la celulosa regenerada, en tina alcalina de hidrosulfito y procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, con tonos verdes aceitunados, intensos y de excelentes propiedades de solidez.

Se obtiene un colorante semejante, empleando de la manera antes indicada diclorofosfato de p-cloroformilfenilo como agente acilante.

25.

Por el procedimiento Pad Jig del ejemplo 6 de la patente suiza nº 265.698, los colorantes antes mencionados proporcionan tinturas de color verde aceitunado con muy buenas propiedades de solidez.

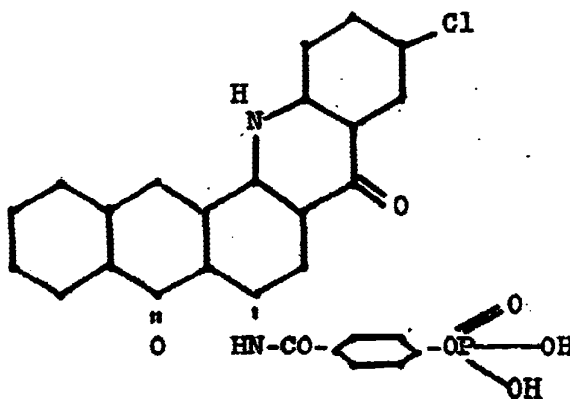


# 289427

## EJEMPLO 7.

3,75 partes de 2-amino-7-cloro-3,4-ftaloil-acridona se agitan en 50 partes de nitrobenzo seco con 3,3 partes de diclorofosfato de p-cloroformilfenilo, durante 24 horas y a temperatura de 130-140<sup>o</sup>, y se acaba el tratamiento como en el ejemplo 4. Se obtiene así un colorante de tina azul soluble en agua, cuyo ácido libre corresponde a la fórmula

10.

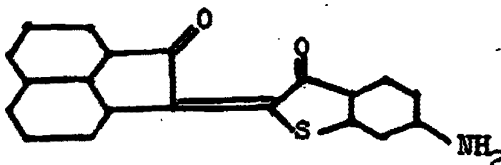


15.

## EJEMPLO 8.

3,3 partes del producto intermediario de colorante tioindigoide de la fórmula

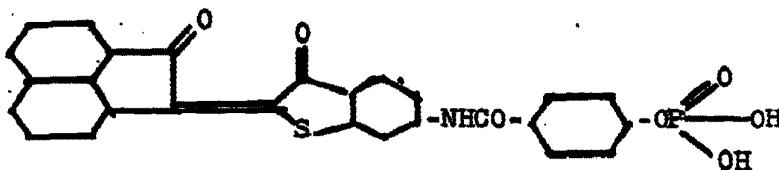
20.



25.

Se agitan desde 120 a 130<sup>o</sup> y durante 24 horas con 3,3 partes de diclorofosfato de p-cloroformil fenilo en 50 partes de nitrobenzo seco. Tras la elaboración que corresponde al ejemplo 4, se obtiene un colorante de tina soluble en agua de color rojo salmón, cuyo ácido libre corresponde a la fórmula

30.

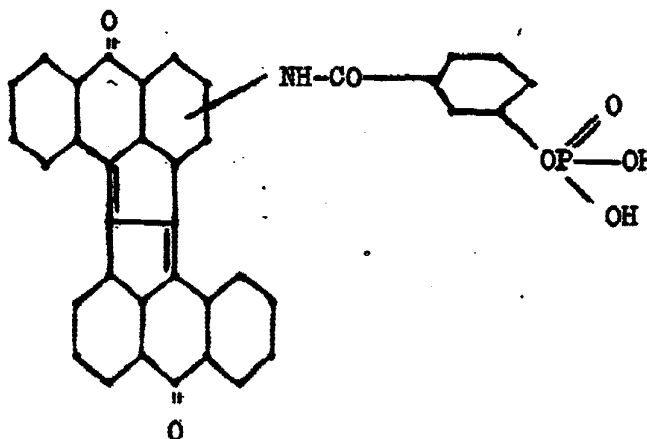




289427

EJEMPLO 9.

2,1 partes de aminoacediantrona, finamente molida, se agitan durante 24 horas y a temperatura de 120° a 130°, en 100 partes de nitrobenzono seco con 1,65 partes de diclorofosfato de m-cloroformilfenilo y se acaba el tratamiento como en el ejemplo 4. El colorante acuosoluble así formado corresponde como ácido libre a la fórmula



y tinte el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, con tonos pardos, de muy buena solidez a la luz.

Se obtiene un colorante semejante si, procediendo de la manera indicada antes, se emplea el diclorofosfato de p-cloroformilfenilo.



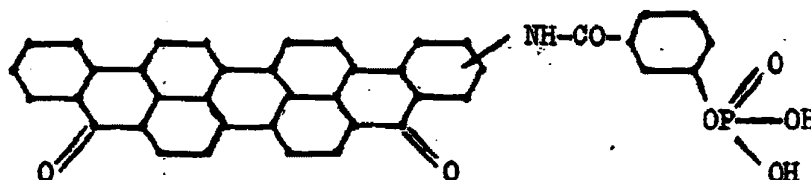
28027

EJEMPLO 10.

2,4 partes de aminodibenzantrona, finamente molida, se hacen reaccionar con 1,65 partes de diclorofosfato de m-cloroformilfenilo y se acaban de tratar como en el ejemplo 9.

5. El colorante acuoso así formado corresponde como ácido libre a la fórmula

10.



15.

y tinte el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos azulgrisáceos, de muy buena solidez a la luz.

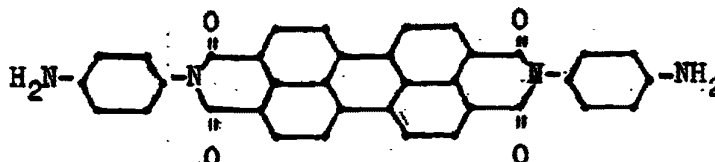
Se obtiene un producto semejante si se emplea como agente acilante el diclorofosfato de p-cloroformilfenilo.

20.

EJEMPLO 11.

2,9 partes del producto intermediario de colorante de tina de la fórmula

25.

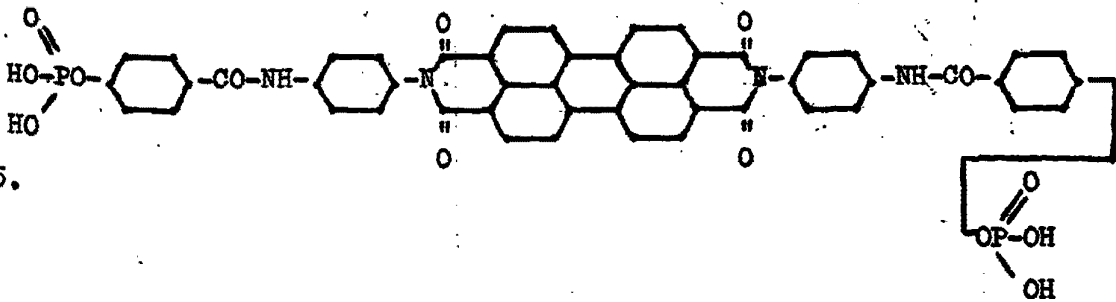




289427

finamente molido, se suspenden en 200 partes de nitrobenzeno seco, se tratan con 4,1 partes de diclorofosfato de p-cloroformilfenilo y 0,2 partes de dimetilformamida y, agitando, se calientan durante 6 horas a temperatura de 160° a 165°. Al cabo de 16 horas se aumenta la temperatura hasta 120° a 185° y por último, después de otras cinco horas, se agita una hora más a temperatura de 200° a 205° y se acaba el tratamiento como en el ejemplo 4. El colorante acuosoluble así formado corresponde como ácido libre a la fórmula

10.



20.

y tinte el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos rojos, intensos y de buenas propiedades de solidez.

Se obtiene un colorante semejante si, procediendo de la manera indicada antes, se emplea el diclorofosfato de m-cloroformilfenilo.

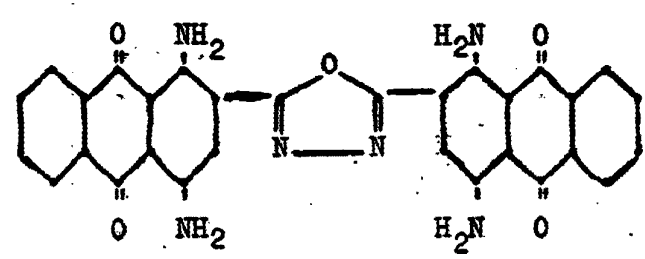


289427

EJEMPLO 12.

2,7 partes de producto intermediario de colorante de tina de la fórmula

5.



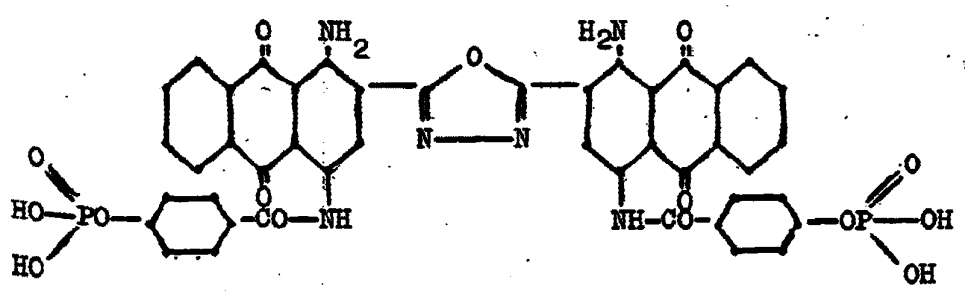
10.

finamente molido, se calientan durante 4 horas en 150 partes de nitrobenzeno seco con 4,1 partes de diclorofosfato de p-clorofosmilfenilo y 0,2 partes de dimetilformamida, agitando y a temperatura de 140 a 145°, y se mantiene esta temperatura durante veinte horas. A continuación se agita durante una hora todavía a temperatura de 160 a 165° y se acaba el tratamiento como en el ejemplo 4.

15.

El colorante así formado, de buena solubilidad en agua, corresponde como ácido libre a la fórmula

20.



25.



289427

y tinte el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos azules, intensos y de buenas propiedades de solidez.

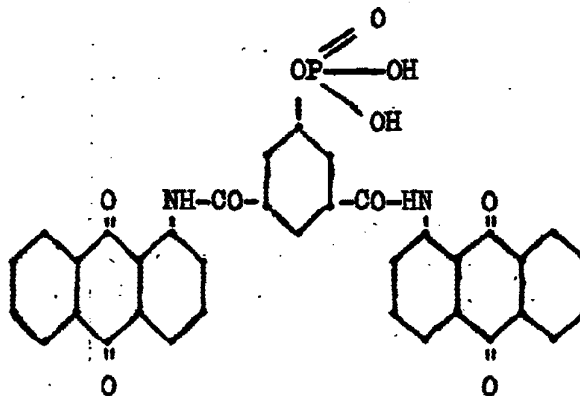
5. Se obtiene un colorante semejante si, procediendo de la manera indicada antes, se emplea el diclorofosfato de m-cloroformilfenilo.

EJEMPLO 13.

10. En el curso de 20 minutos y agitando se calientan a 140° 2,2 partes de 1-aminoantraquinona con 1,8 partes de diclorofosfato de 3,5-dicloroformilfenilo en 50 partes de nitrobencono seco y luego se prosigue la agitación a dicha temperatura durante 15 minutos todavía. Después del enfriamiento se separa por succión el producto de condensación, 15. cristalino y amarillo, se le lava con benceno y se le seca en vacío a 60°; presenta un contenido de fósforo del 4,9%.

20. 2 partes del producto anterior se tinan como en el ejemplo 2. El colorante así resultante, fácil de disolver en la tina, corresponde como ácido libre a la fórmula

20.



25.



289427

y tiñe el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos amarillos, de buenas propiedades de solidez.

EJEMPLOS 14 a 20.

5.

A partir del diclorofosfato de 3,5-dicloroformilfenilo y procediendo de la manera anterior se obtienen otros colorantes valiosos de esta índole si se emplean derivados aminoantraquinónicos, tales como:

10.

Ejemplo nº	Aminoantraquinona	Tono
14	1-amino-4-benzoilaminoantraquinona	rojo
15.	1-amino-5-benzoilaminoantraquinona	amarillo
16	1-amino-4-fenilmercaptoantraquinona	rojo
17	1-amino-5-fenilmerceptoantraquinona	amarillo de oro
18	1-amino-4-anilidoantraquinona	azrul rojizo
19	1-amino-4-metoxiantraquinona	anaranjado dorado
20.	1-amino-5-cloroantraquinona	amarillo

25.

El dicloroformilfenilo utilizado en los ejemplos anteriores puede, de manera análoga a la descrita para la síntesis del diclorofosfato de p- o m-cloroformilfenilo (R. Anschütz und G.D. Moore, Annalen Band 239, página 333 (1867)), sintetizarse a partir del ácido 5-hidroxisoftálico, por reac-



289427

ción con pentacloruro fosfórico en oxicloloruro fosfórico, y obtenerse puro, en forma de aceite incoloro de punto de ebullición 210-212° a presión de 17 mm de mercurio, por destilación fraccionada.

5.

EJEMPLO 21.

10.

2 partes del colorante no tinado obtenido según el ejemplo 17 se introducen, a temperatura de 15 a 18°, en 20 volúmenes de ácido sulfúrico al 98% y se agita durante 45 minutos a temperatura ambiente. Luego se vierte sobre 200 partes de hielo, se separa por filtración, se lava hasta neutralidad con solución de cloruro sódico al 1% y se seca en vacío a 60°.

15.

El producto sulfonado así obtenido presenta un contenido de azufre del 8,9%, junto con un contenido de fósforo del 3,1%, y proporciona, después de tinación como en el ejemplo 2, un colorante de buena solubilidad en agua y que tinte el algodón y la celulosa regenerada, según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos amarillos dorados, sólidos.

20.

De manera análoga puede transformarse también el colorante del ejemplo 16 en un producto que contiene grupos sulfo.

EJEMPLO 22.

25.

4,5 partes de ácido 4-beta-acetoxietoxibenzoico (preparado por acilación del ácido 4-beta-hidroxi-etoxibenzoico con anhídrido acético) se transforman con 2,6 partes de cloruro de tionilo y 0,2 partes de dimetilformamida, por agitación a 85° durante 18 horas en 50 partes de nitrobenzono seco, en una solución de cloruro de ácido. Se añaden a ésta 4,2 partes de aminoacidiantrona, finamente molida, en 100 partes de nitrobenzono.

30.



289427

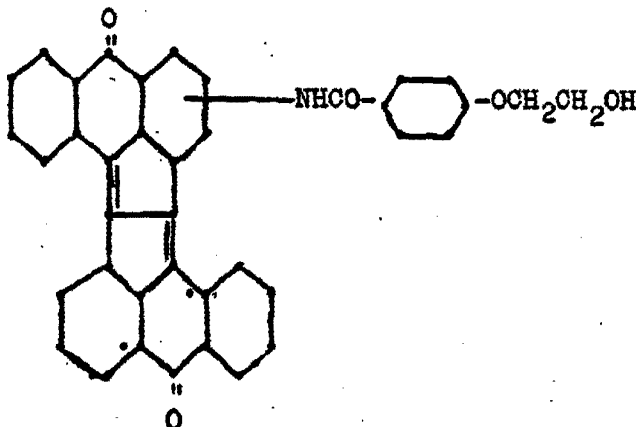
no seco y, en el curso de 3 horas, se aumenta la temperatura hasta 140-145°. Al cabo de 22 horas se aumenta la temperatura hasta 160-165° y se sigue agitando durante 6 horas todavía. Luego se enfría, se separa por filtración, se lava con un poco de nitrobenceno y alcohol y se seca en vacío a 60°.

5.

5,9 partes del producto secado y finamente colado se introducen, a temperatura de 5 a 10°, en 80 volúmenes de ácido sulfúrico al 85% y se agita durante 3 horas. La pasta viscosa de color pardo se vierte luego sobre 800 partes de hielo y agua, se separa por filtración, se lava con agua, se la distribuye finamente en 1000 partes de agua suspendiéndola de nuevo con agitación rápida, se separa por succión, se lava hasta neutralidad y se seca en vacío a 60°. se obtiene así un producto intermediario de colorante de la fórmula

10.

15.



20.

25.

2,5 partes de este colorante, finamente coladas, se introducen a 100° en 60 partes de ácido polifosfórico y se agitan durante dos horas a dicha temperatura. La pasta pardo-



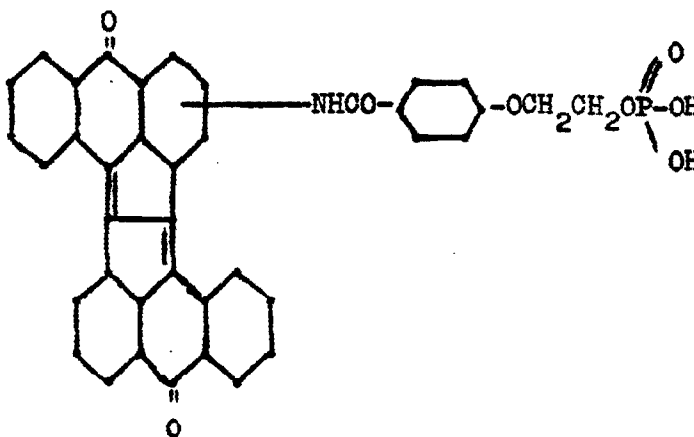
289427

oscura resultante se vierte en 600 partes de agua, se la agita durante una hora, se la separa por filtración, se la lava hasta neutralidad con agua caliente y se la seca en vacío a 100°. Después de tinación consecutiva, análoga a la del ejemplo 2 el producto presenta un contenido de fósforo del 4%.

5.

El colorante así obtenido fácil de disolver en la tina, corresponde como ácido libre a la fórmula

10.



15.

20.

y tiñe el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos pardos, sólidos.

### EJEMPLO 23.

25.

4,6 partes finamente molidas, del producto intermedio del ejemplo 6, se agitan en 100 partes de nitrobenzono seco con una solución de cloruro de ácido preparada, según el ejemplo 22, a partir de 3,4 partes de ácido 4-beta-acetoxi-etoxibenzoico con 1,9 partes de cloruro de tionilo y 0,2 par-



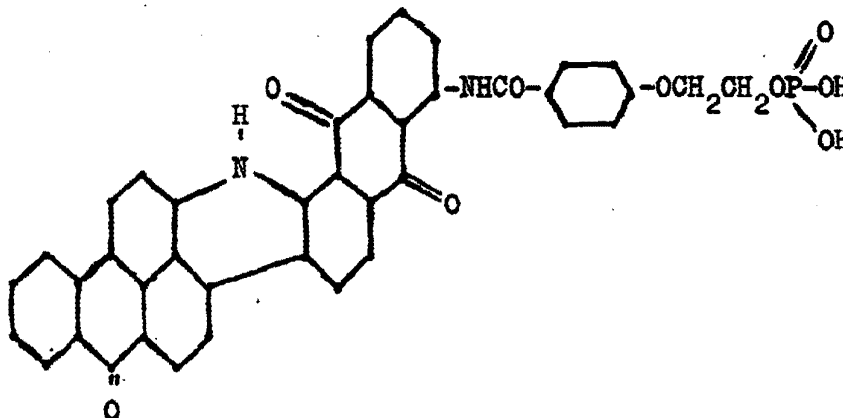
289427

tes de dimetilformamida en 50 partes de nitrobenzeno seco, primeramente durante 24 horas a temperatura de 120-130°, y luego otras seis horas a temperatura de 140 a 145°, y se acaba el tratamiento de la manera correspondiente.

5. 4,5 partes del producto de condensación obtenido se transforman en el correspondiente producto intermediario hidroxietoxi por saponificación en 80 volúmenes de ácido sulfúrico al 85% y acabado consecutivo análogo al del ejemplo 22.

10. El colorante obtenible por fosfatación de 2,5 partes de este producto en 60 partes de ácido polifosfórico y tratamiento ulterior según el ejemplo 22 es fácilmente soluble en la tina, corresponde como ácido libre a la fórmula

15.



20.

25. y tiñe el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos verdes aceitunados, de excelentes propiedades de solidez.

E J E M P L O 24.

Procediendo tal como se ha descrito en el ejemplo 22, se transforman en una solución de cloruro de ácido 6,7 par-



# 289427

tes de ácido 4-beta-acetoxietoxibenzoico con 3,9 partes de cloruro de tionilo y 0,2 partes de dimetilformamida en 50 partes de nitrobenceno seco. Se agita la solución, durante 20 horas y a temperatura de 140 a 145°, con 4,6 partes de 5,5'-diamino-1,1'-diantrimidocarbazol en 100 partes de nitrobenceno seco y se acaba el tratamiento de manera análoga.

5.

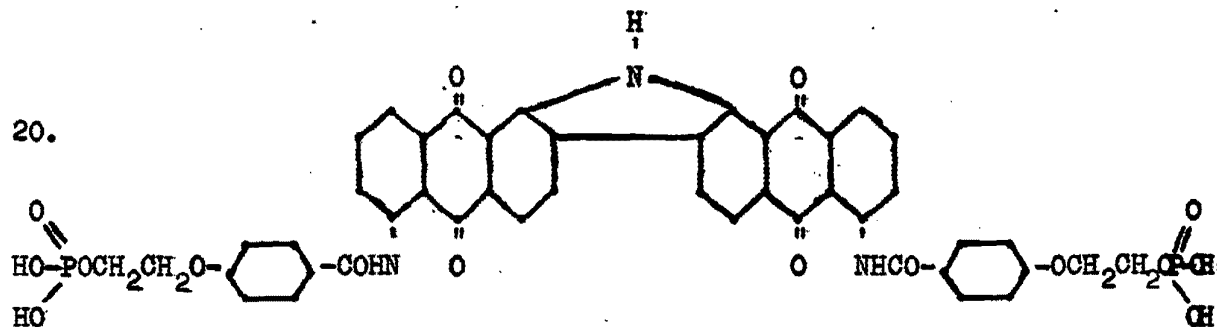
7,5 partes del producto de condensación obtenido se transforman en el producto intermediario hidroxietoxi por saponificación, tal como se indica en el ejemplo 22, en 100 volúmenes de ácido sulfúrico al 85%.

10.

2,5 partes del producto intermediario se agitan, durante 6 horas y a temperatura de 55 a 65°, en 60 partes de ácido polifosfórico y se acaba el tratamiento tal como en el ejemplo 22, lo que proporciona un producto con un contenido de fósforo del 5,8%.

15.

El colorante, fácil de disolver en la tina, corresponde como ácido libre a la fórmula



25.

y tinte el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos anaranjados, intensos y de muy buenas propiedades de solidez.



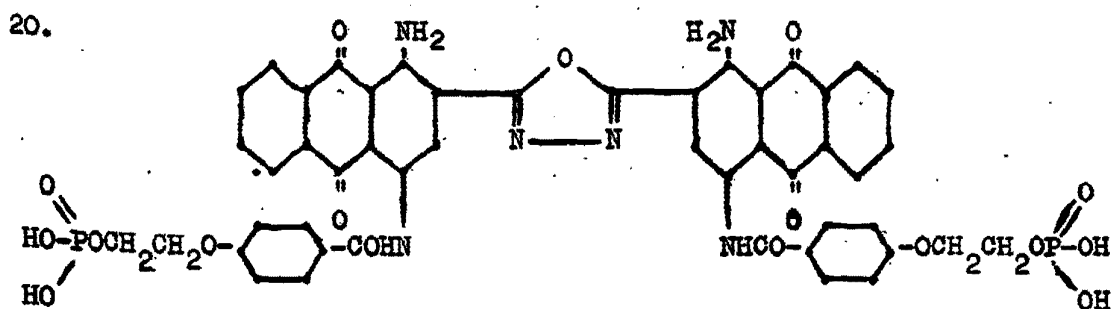
289427

EJEMPLO 25.

5. A una solución de cloruro de ácido preparada tal como se ha descrito en el ejemplo 22, a partir de 4,5 partes de ácido 4-beta-acetoxietoxibenzoico, se añaden a 85° 2,7 partes del producto intermediario de colorante, finamente molido, que se obtiene según el ejemplo 12. Luego se aumenta la temperatura en el curso de 3 horas hasta 140-145° y se agita a esta temperatura durante 4 a 5 horas. Después de añadir 500 partes de benceno, se enfría con agitación, se filtra, se lava con benceno y se seca en vacío a 60°.

10. 4 partes del producto de condensación así obtenido se transforman en el correspondiente producto intermediario hidroxietoxi elaborándolas en 60 volúmenes de ácido sulfúrico al 85% como en el ejemplo 22.

15. El colorante, fácil de disolver en la tina, que se obtiene por fosfatación de 2 partes de dicho producto en 50 partes de ácido polifosfórico, a temperatura de 65 a 60°, y ulterior tratamiento como en el ejemplo 22, corresponde como ácido libre a la fórmula



25. y tiñe el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos azules, de excelentes propiedades de solidez.



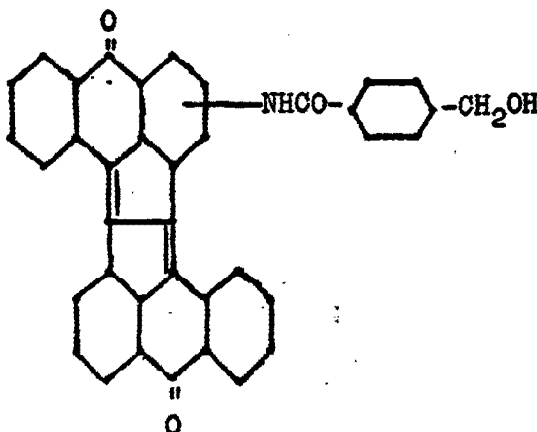
289427

EJEMPLO 26.

3,9 partes de acetato de p-carboxibencilo (véase J. Amer. Chem. Soc. 72, 5152 (1950)) se transforman en una solución de cloruro de ácido por agitación en 50 partes de nitrobenzenceno seco a 85° y durante 15 horas, con 1,6 partes de cloruro de tionilo y 0,2 partes de dimetilformamida. Después de agregar 4,2 partes de aminoacediantrona finamente molida en 100 partes de nitrobenzenceno seco, se sigue el tratamiento tal como en el ejemplo 22.

10. De esta manera se obtiene primeramente el producto intermediario de metilol de la fórmula

15.



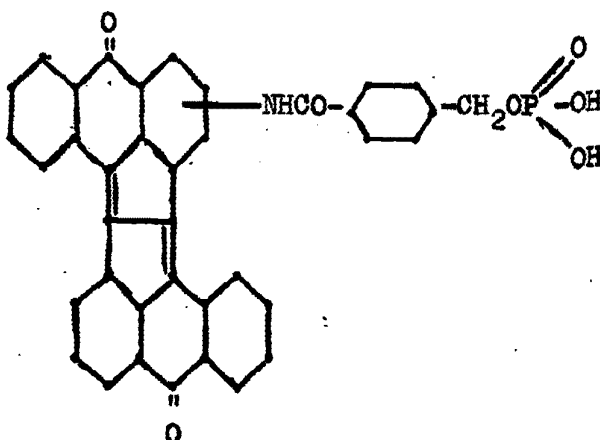
20.

25.

que corresponde al derivado hidroxietoxi descrito antes en dicho ejemplo. El colorante, fácil de disolver en la tina, que se obtiene a partir de dicho producto intermediario en la fosfatación consecutiva con ácido polifosfórico y tratamiento ulterior como en el ejemplo 22, corresponde como ácido libre a la fórmula



289427



5.

10.

y tiñe el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos pardos, intensos y de buenas propiedades de solidez.

EJEMPLOS 27 a 29

15.

Siguiendo las indicaciones de los ejemplos 23, 24 y 25 y empleando partes equivalentes de acetato de p-carboxibencilo en lugar del ácido 4-beta-acetoxietoxibenzoico, se preparan los colorantes de la misma indole siguientes:



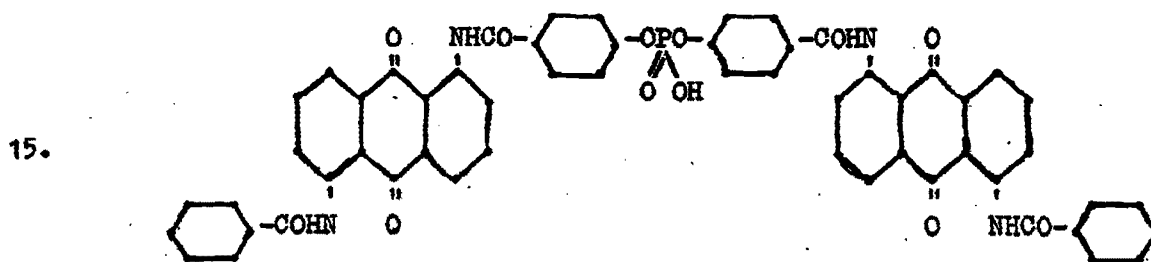


EJEMPLO 30.

289427

5. 1,6 partes de ácido 0,0'-di-p-carboxifenilfosfórico se transforman en una solución de cloruro ácido por agitación a 85° durante 16 horas con 1,8 partes de cloruro de tionilo y 0,1 parte de dimetilformamida en 50 partes de diclorobenceno seco. Luego se agregan 3,1 partes de 1-amino-5-benzoilamino-antraquinona y se sigue el tratamiento como en el ejemplo 45.

10. El producto de condensación obtenido presenta un contenido de fósforo del 3,2%. El colorante, fácil de disolver en la tina, que de él se obtiene por tinación, corresponde como ácido libre a la fórmula



20. y tiñe el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos amarillos sólidos.

EJEMPLOS 31 a 34.

25. De la manera descrita antes y empleando otras aminoantraquinonas substituídas se obtienen otros colorantes valiosos de esta índole, tales como:



289427

Ejemplo nº	Aminoantraquinona	Tono
31	1-amino-4-benzoilaminoantraquinona	rojo
32	1-amino-4-fenilmercaptoantraquinona	rojo
33	1-amino-5-fenilmercaptoantraquinona	amarillo de oro
34	1-amino-4-anilidoantraquinona	azul

El ácido 0,0'-di-p-carboxifenilfosfórico empleado en los ejemplos puede sintetizarse por saponificación de su éster trimetílico con ácido clorhídrico 5-n según las indicaciones de la patente británica 912.287.

EJEMPLO 35.

2,4 partes de la sal potásica ácida del ácido p-carboxifenilfosfórico (véase A. Michaelis y Cl. Panek, "Berichte", pag. 14, 405 (1881)) se agitan durante 12 horas y a 85°, en 20 partes de nitrobencono seco, con 4,3 partes de cloruro de tionilo y 0,2 partes de dimetilformamida. La solución de cloruro de ácido resultante se agrega, a temperatura de 140 a 145°, a 3 partes del producto intermediario de colorante del ejemplo 1, finamente distribuido por dilución y enfriamiento en 100 partes de nitrobencono seco, y se agita a temperatura de 140 a 145° durante ocho horas. Después del tratamiento final correspondiente, el producto presenta un contenido de fós-

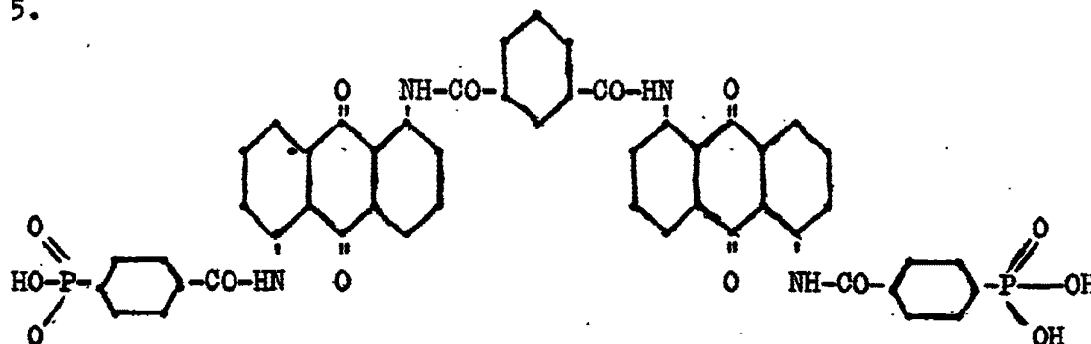


289427

foro del 5,2%.

El colorante soluble en agua que se obtiene a partir del producto anterior por tinación según el ejemplo 2, corresponde como ácido libre a la fórmula

5.



y tiñe el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos amarillos, intensos y sólidos.

15.

Se obtienen un colorante semejante por el procedimiento antes mencionado si se emplea la mezcla isomérica de los ácidos carboxifenilfosfóricos.

EJEMPLO 36.

20.

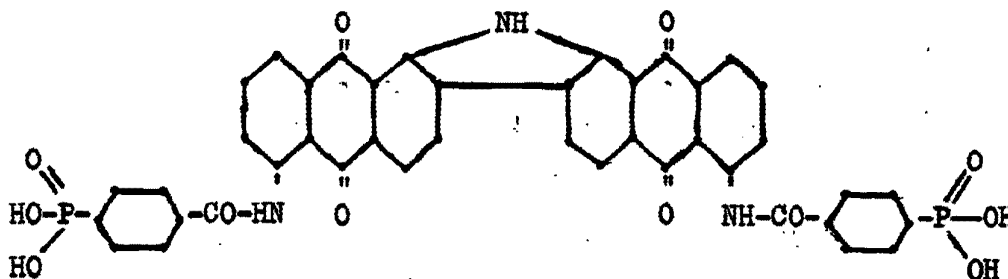
A una solución de cloruro de ácido del ácido p-carboxifenilfosfónico, preparada según el ejemplo 35, se agregan 2,3 g de 5,5'-diamino-1,1'-diantrimidcarbazol finamente molido, en 100 partes de nitrobenzono seco; luego se agita durante 24 horas a temperatura de 120 a 130° y a continuación se acaba

25.

como en el ejemplo 4. El colorante soluble en agua así obtenido corresponde como ácido libre a la fórmula



289427



10. y tiñe el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 3, en tonos pardoanaranjados, intensos y de buenas propiedades de solidez.

Se obtiene un colorante semejante si se emplea la mezcla isomérica de los ácidos carboxifenilfosfónicos.

EJEMPLO 34.

15. A una solución de cloruro de ácido, preparada según el ejemplo 35 a partir de 48 partes de la sal potásica ácida del ácido p-carboxifenilfosfónico con 8,6 partes de cloruro de tionilo y 0,3 partes de dimetilformamida en 50 partes de nitrobenzeno seco, se agregan 4,6 partes de 4,4'-diamino-1,1'-diantrimida finamente molida, en 150 partes de nitrobenzeno seco. Luego se calienta, en el curso de 5 horas y agitando hasta 120-130°, se mantiene esta temperatura durante 20 horas y se acaba el tratamiento como en el ejemplo 1.

25. 4,5 partes del producto así obtenida se introducen lentamente y agitando, a 30°, en 100 volúmenes de ácido sulfúrico al 96% y se agita durante dos horas a 30°. La solución, de color negro, se vierte luego en chorro fino y agitan-



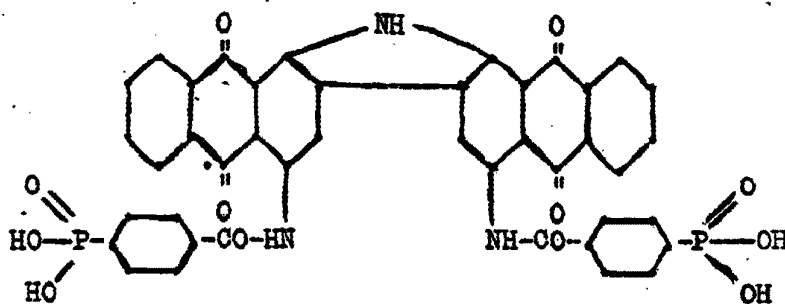
289427

do bien en 1000 partes de agua que contienen 0,25 partes de clorato sódico y se calienta hasta 80° en el curso de una hora. Después de diluir con 300 partes de agua fría, se filtra la solución a 50°, se la lava a fondo con agua caliente y se la seca en vacío a 80°.

5.

El colorante soluble en agua que se obtiene después de tinación consecutiva según el ejemplo 2, corresponde como ácido libre a la fórmula

10.



15.

y tiñe el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos grises aceitunados.

20.

Se obtiene un colorante semejante si se parte del 4,4'-diamino-1,1'-diantrimidocarbazol y se procede según las indicaciones del ejemplo 36.

Se obtienen además otros colorantes, empleando la mezcla isomérica de los ácidos carboxifenilfosfónicos.

25.



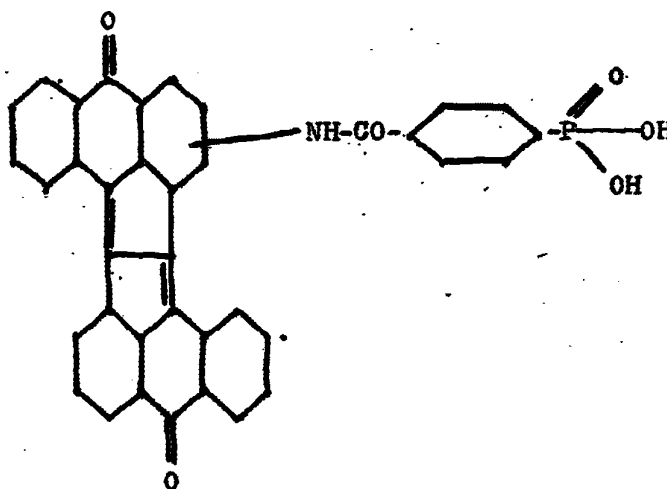
289427

EJEMPLO 38.

5. 1,7 partes de la sal potásica ácida del ácido p-carboxifenilfosfónico se transforman en solución de cloruro de ácido con 3 partes de cloruro de tionilo en 30 partes de nitrobencono seco, procediendo según el ejemplo 35. Se agregan 2,1 partes de aminoacodiantrona, finamente molida, en 100 partes de nitrobencono seco y se agita durante 24 horas a temperatura de 120 a 130°.

10. El colorante soluble en agua que se obtiene después de acabar el tratamiento como en el ejemplo 4 corresponde como ácido libre a la fórmula

15.



20.

25.

y tinte el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos pardos de excelente solidez a la luz.

Se obtiene un colorante semejante si se emplea la mezcla isomérica de los ácidos carboxifenilfosfónicos.



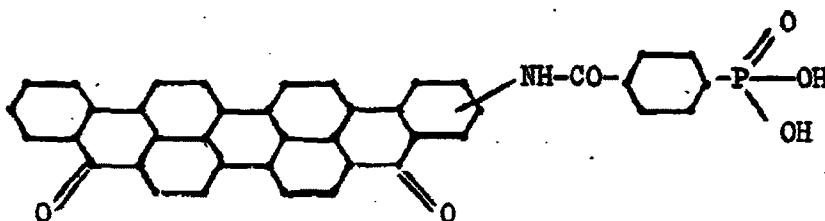
289427

EJEMPLO 39.

De manera análoga a la del ejemplo precedente, se hacen reaccionar 2,4 partes de aminodibenzantrona, finamente molida, con la solución de cloruro ácido a base de 1,7 partes de la sal potásica ácida del ácido p-carboxifenilfosfónico en 180 partes de nitrobenzeno seco. El colorante soluble en agua que se obtiene después del mismo tratamiento final, corresponde como ácido libre a la fórmula

5.

10.



15.

y tiñe el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos grises azulados, intensos y de gran solidez a la luz.

20.

Este colorante, tiñendo por el procedimiento especial corriente de la tina, da sobre la lana tonos grises azulados sólidos.

Se obtiene un colorante semejante si se emplea la mezcla isomérica de los ácidos carboxifenilfosfónicos.

25.

EJEMPLO 40.

Procediendo según el método del ejemplo 38, se hacen reaccionar 2,3 partes del producto intermediario de colorante preparado como en el ejemplo 6, con la solución de

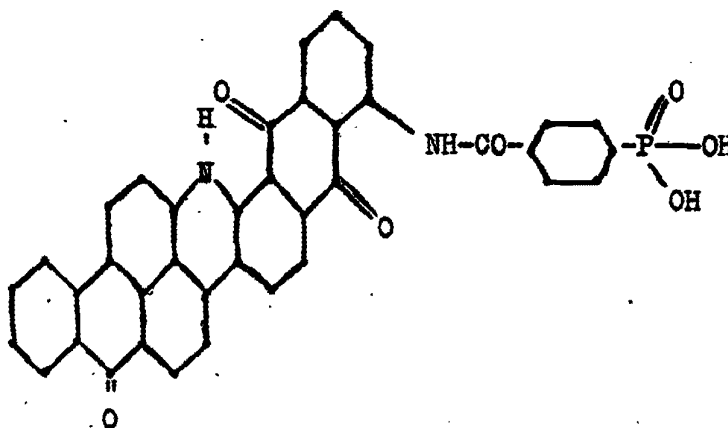


289427

cloruro de ácido, preparada como en el ejemplo 38, de 1,7 partes de la sal potásica ácida del ácido p-carboxifenilfosfónico, y se acaba el tratamiento de manera análoga. El colorante de buena solubilidad en agua que así se obtiene corresponde como ácido libre a la fórmula

5.

10.



15.

y tñe el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos verdes aceitunados, intensos y de muy buenas propiedades de solidez.

20.

El colorante muestra sorprendentemente solubilidad mucho mejor que la del correspondiente producto que se obtiene en la acilación con sulfocloruro benzoico por métodos conocidos, el cual contiene un grupo sulfo en lugar del grupo de ácido fosfórico.

EJEMPLO 41.

25.

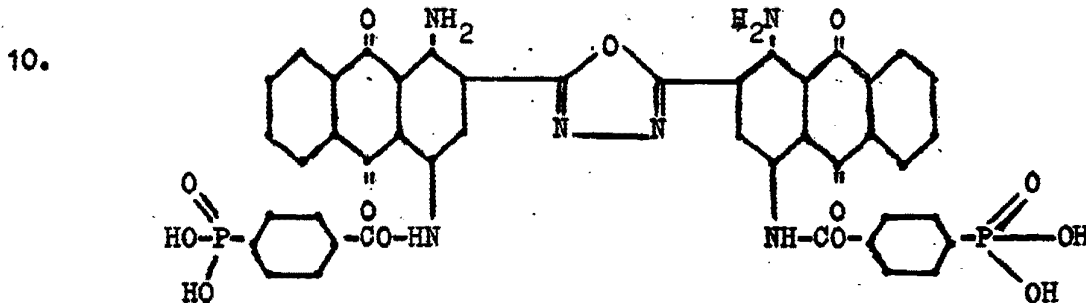
A una solución de cloruro de ácido preparado según el ejemplo 35 a partir de 3,3 partes de la sal potásica ácida del ácido p-carboxifenilfosfónico con 6 partes de cloruro de tionilo y 0,3 partes de dimetilformamida en 50 partes de nitrobenzeno seco, se agregan 2,7 partes del producto intermediario

30.



239427

5. de colorante del ejemplo 12, finamente molido, en 100 partes de nitrobenceno seco; se calienta, en el curso de 2 horas y agitando, hasta temperatura de 140-145° y se mantiene esta temperatura durante 22 horas. Luego se prosigue la agitación durante dos horas todavía, a temperatura de 160-165°, y a continuación se acaba como en el ejemplo 4. El colorante soluble en agua que así se obtiene corresponde como ácido libre a la fórmula



15.

y tiñe el algodón y la celulosa regenerada procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos azules, intensos y de buenas propiedades de solidez.

20.

Se obtiene también un colorante semejante si se emplea la mezcla isomérica de los ácidos carboxifenilfosfónicos.

EJEMPLO 42.

25.

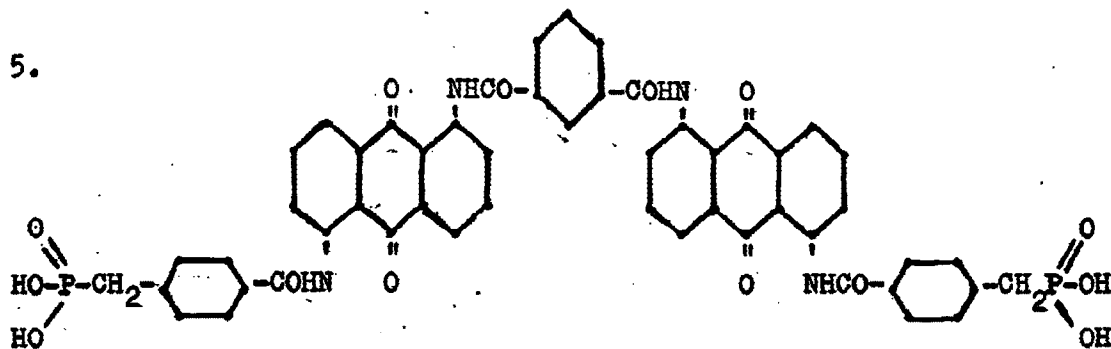
2,4 partes del ácido p-carboxibenzilfosfónico se transforman en una solución de cloruro de ácido con 4,3 partes de cloruro de tionilo y 0,2 partes de dimetilformamida en 20 partes de nitrobenceno seco, procediendo según las indicaciones del ejemplo 35 y la solución se hace reaccionar de la misma manera con 3 partes del producto intermedio de colorante del ejemplo 1. Se obtiene un producto de condensación con un

30.



289427

contenido de fósforo del 5,72%. El colorante soluble en agua que de él se obtiene por tinación como en el ejemplo 4, corresponde como ácido libre a la fórmula



y tinte el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos amarillos, intensos y de buenas propiedades de solidez.

15. El ácido p-carboxibencilfosfónico, de punto de ebullición 344 a 346<sup>o</sup>, con descomposición, puede prepararse por saponificación del éster dietílico del ácido p-carbometoxibencilfosfónico (conocido por la patente alemana 1.129.947) con ácido clorhídrico concentrado.

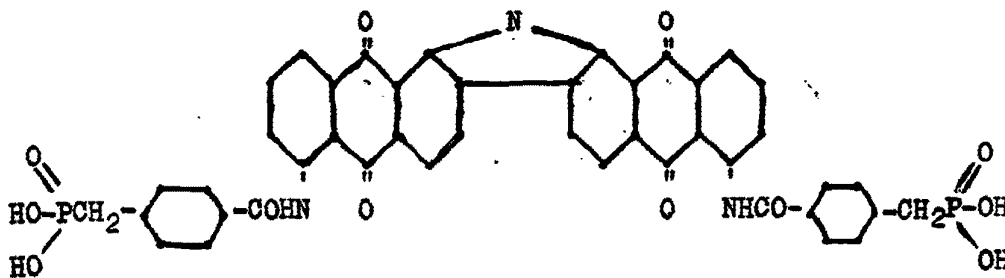
20. EJEMPLO 43.

Una solución de cloruro de ácido del ácido p-carboxibencilfosfónico del ejemplo 42 se hace reaccionar, procediendo según las indicaciones del ejemplo 36, con 2,3 partes de 5,5'-diamino-1,1'-diantrimidocarbazol. El colorante soluble en agua que así se obtiene después de acabar el producto reaccional como en el ejemplo 4, corresponde como ácido libre a la fórmula



239427

5.



10.

y tinte el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos pardos anaranjados, de muy buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 44.

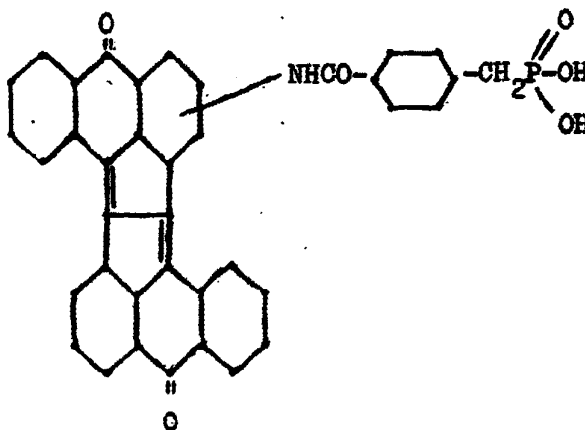
15.

1,6 partes del ácido p-carboxibencilfosfónico se transforman de la manera descrita en una solución de cloruro ácido con 2,9 partes de cloruro de tionilo y 0,2 partes de dimetilformamida en 30 partes de nitrobenzeno seco, y a continuación, procediendo como en el ejemplo 38, se hace reaccionar la solución con 2,1 partes de aminoacidiantrona finamente molida y se acaba.

20.

El colorante acuosoluble así resultante corresponde como ácido libre a la fórmula.

25.



30.



289427

y tñe el algod3n y la celulosa regenerada, procediendo segun la prescripci3n tint3rea del ejemplo 2, en tonos pardos, de buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 45.

5.

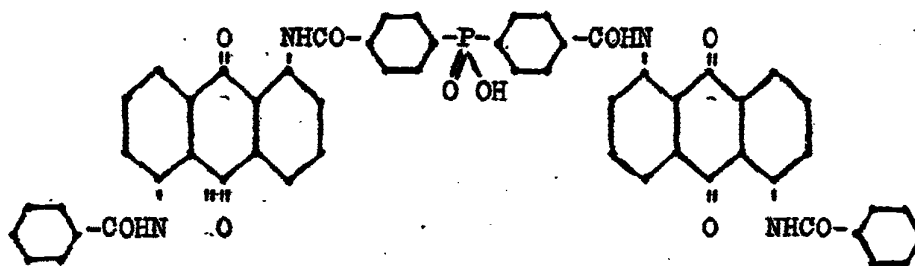
1,5 partes de 3cido 4,4'-dicarboxidifenilfosf3nico secundario se transforman en una soluci3n de cloruro de 3cido por agitaci3n durante 16 horas, a 852. Luego se agregan 3,4 partes de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona, se aumenta la temperatura hasta 1402 y se sigue agitando durante 15 minutos m3s. Despues del enfriamiento, se lava con un poco de o-diclorobenceno, luego con benceno y se seca en vacio a 602. El producto de condensaci3n obtenido presenta un contenido de f3sforo del 2,8%.

10.

15.

El colorante, f3cil de disolver en la tina, que de dicha producto se obtiene por tinaci3n como en el ejemplo 2, corresponde como 3cido libre a la f3rmula

20.



25.

y tñe el algod3n y la celulosa regenerada, procediendo segun la prescripci3n tint3rea del ejemplo 2, en tonos amarillos de excelentes propiedades de solidez y, en particular muy buena solidez a la luz.



EJEMPLOS 46 a 49.

289427

De la manera antes indicada se obtienen otros varios colorantes de esta índole empleando otras aminoantraquinonas substituídas, tales como:

5.

Ejemplos nº	Aminoantraquinona	Tono
46	1-amino-4-benzoilaminoantraquinona	rojo
47	1-amino-4-fenilmercaptoantraquinona	rojo
48	1-amino-5-fenilmercaptoantraquinona	amarillo de oro
49	1-amino-4-anilidoantraquinona	azul

10.

EJEMPLO 50.

15.

2 partes del colorante del ejemplo 48, colado, se sulfonan en 20 volúmenes de ácido sulfúrico al 98%, procediendo según las indicaciones del ejemplo 21, y se acaba el tratamiento de la manera correspondiente.

20.

El producto resultante, que contiene grupos sulfo, presenta un contenido de sulfato del 8,2% y proporciona, después de tinación como en el ejemplo 2, un colorante soluble en agua que tñe el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos amarillos dorados, sólidos.

25.

50.018.05

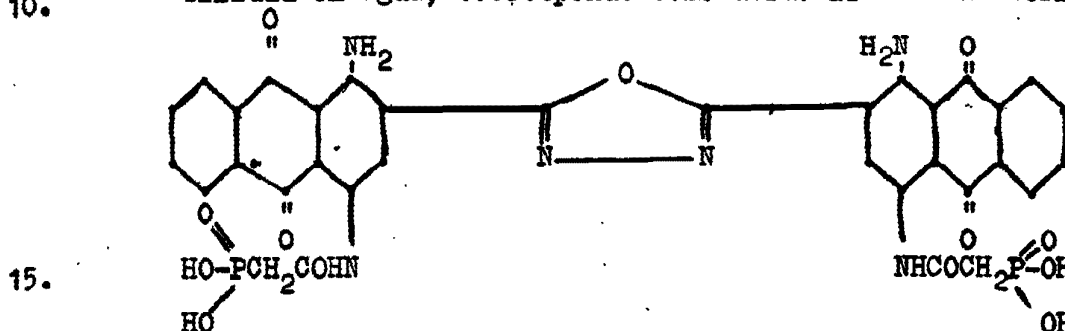


289427

EJEMPLO 51.

5. 5,4 partes del producto intermediario de colorante del ejemplo 12, finamente molido, se suspenden en 125 partes de nitrobenceno seco. Luego en el curso de 3 horas y agitando, se aumenta la temperatura hasta 100° y se la mantiene a este nivel. Al cabo de 4 horas se agrega 1 parte de cloruro de ácido en 10 partes de nitrobenceno seco, se sigue agitando a 100° durante 2 horas más y se acaba el tratamiento como en el ejemplo 4.

10. El colorante que así se obtiene, de buena solubilidad en agua, corresponde como ácido libre a la fórmula



20. y tñe el algodón y la celulosa regenerada, procediendo según la prescripción tintórea del ejemplo 2, en tonos azules, intensos y de buenas propiedades de solidez y, en particular, de muy buena solidez al cloro.

35. La posibilidad, evidenciada en algunos de los ejemplos precedentes, de introducir todavía grupos de ácido sulfónico, por una simple sulfonación, en los colorantes que ya presentan una agrupación de ácido fosfórico, muestra entre otras cosas la buena estabilidad de las agrupaciones antes mencionadas y puede en ocasiones servir para mejorar la solubilidad de los productos obtenidos.



N O T A

Hecha la descripción del invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de las demandas de patentes suizas núm. 7384/62, depositada el 19 de Junio de 1.962 y núm. 7476/63, depositada el 14 de Junio de 1.963, existiendo en ambas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes, caracterizado porque se introduce una agrupación de ácido fosfórico esrable en la tina, en colorantes de tina, que contienen 5, por lo menos, anillos yuxtacondensados o 2, por lo menos, sistemas tinables, o en productos intermedios de colorantes de tina, que mediante dicha introducción se transforman en colorantes de tina de tal índole o que posteriormente son transformados, de manera ya de sí conocida, en colorantes de tina.

10.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se fosfatan colorantes de tina, que muestran, por lo menos, 5 anillos yuxtacondensados, o por lo menos dos sistemas tinables, así como por lo menos un grupo fosfatable.

15.

3. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque los grupos fosfatables son grupos hidroxilo.

20.

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque colorantes de tina, que muestra por los menos 5 anillos yuxtacondensados y un grupo amino acilable, se acilan con un agente de acilación, que muestra un grupo de ácido fosfórico estable.

25.

289427



5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se enlazan entre sí 2 moles de una aminoantraquinona con un grupo amino acilable con ayuda de un agente de acilación bifuncional, que muestra un grupo de ácido fosfórico estable.
5. 6. Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque como agente de acilación se utiliza haluros de fosfato de benzoilo.
10. 7. Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque como agente de acilación se utiliza derivados del ácido cloroformilarilfosfórico o cloroformilaralquilfosfónico.
8. Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque como agente de acilación se utiliza ácidos alquilarilfosfóricos, que muestran un grupo carboxilo.
15. 9. Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque como agente de acilación de enlace, se utiliza fosfatos diarílicos con grupos carboxilo enlazados a los radicales de arilo.
20. 10. Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque como agente de acilación de enlace, se utiliza ácidos diarilfosfóricos con grupos carboxilo enlazados a los radicales de arilo.
25. 11. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado porque como agente de acilación se utiliza compuestos halogenotriazínicos conteniendo grupos de fosfato.
12. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque colorantes conteniendo halogenotriazinas se hacen reaccionar con aminas, que muestran una agrupación de ácido fosfórico estable.
30. 13. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracteri-

289427



zado porque se enlazan entre sí mediante agentes de acilación bifuncionales, benzoilaminoantraquinonas, que llevan en por lo menos un grupo de benzoilo, una agrupación de ácido fosfórico estable.

5. 14. Procedimiento, según la reivindicación 13, caracterizado porque como agente de acilación se utiliza compuestos heterocíclicos ~~disub~~ genados por lo menos con 2 a 3 átomos de nitrógeno.

10. 15. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dibenzoilaminodiantrimidas, que muestran en por lo menos un grupo de benzoilo, una agrupación de ácido fosfórico estable, se tratan con agentes que carbazolan.

15. 16. Procedimiento para la preparación de colorantes. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cincuenta y cinco hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 de Junio de 1.963

CIBA, SOCIETE ANONYME

p. a.

JANNE ISEPN MIRALLES

R. P.