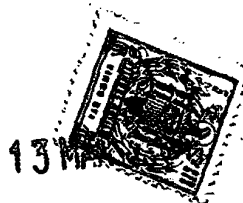


1er CERTIFICADO DE ADICION

Ref: Case 1778/A.

297577



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 275.663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos"

*Solicitante:* SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

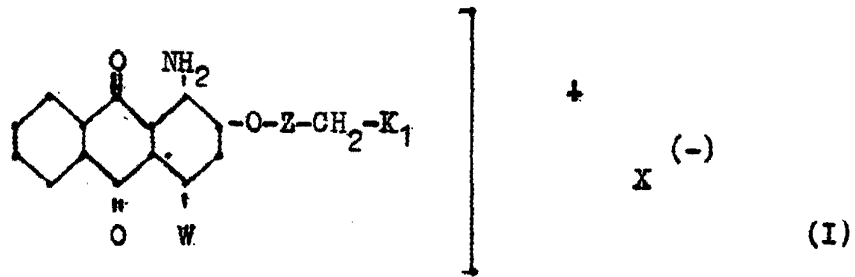
El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de colorantes básicos de la serie antraquinónica, libres de grupos de ácido carbónico y de ácido sulfónico, de las fórmulas (I) hasta (XIV) indicadas a continuación.

297577



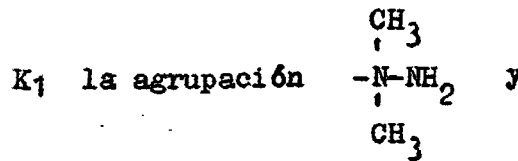
Todos estos colorantes se pueden emplear, debido a su constitución similar, para la misma finalidad y sirven preferentemente para el teñido, impregnado o estampado de productos de polimerización de nitrilo acrílico, pero también para el teñido, impregnado o estampado de poliésteres o poliolefinas modificadas mediante grupos ácidos. En la fórmula (I)

5.



significan W amino, hidroxilo, un resto de alquiloamino o fenilamino en caso dado sustituido.

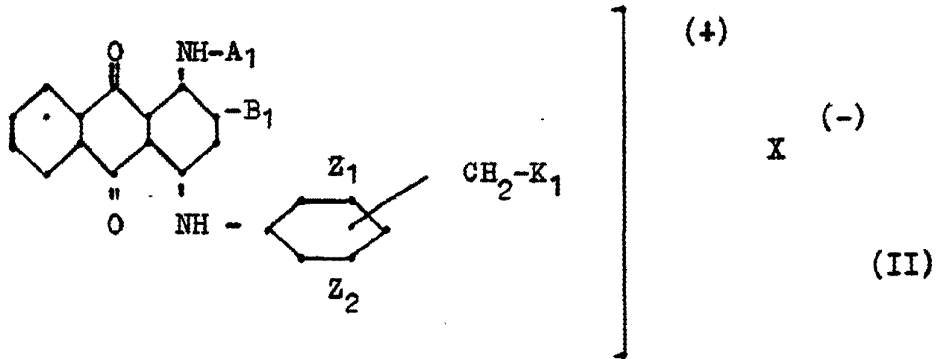
10.



X un anión.

En la fórmula

297577 13M



significan

A<sub>1</sub> hidrógeno o un resto de alquilo, ciclohexilo o fenilo, en caso dado sustituido.

5. B<sub>1</sub> hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alquilo o alcoxi, en caso dado sustituido.

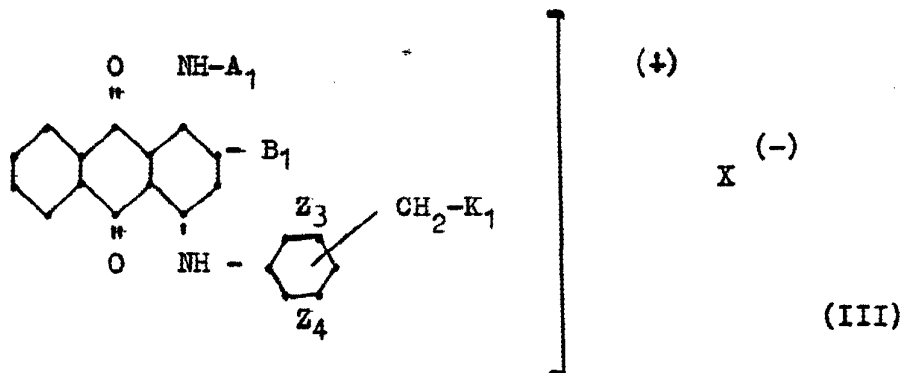
Z<sub>1</sub> un resto de alquilo

Z<sub>2</sub> un resto de alquilo

10. K<sub>1</sub> la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{N}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y

X un anión

En la fórmula



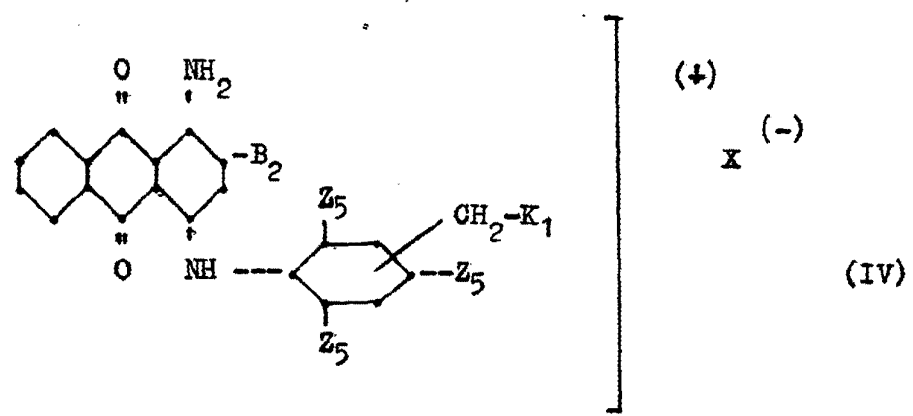


297577

significan:

- 5.  $A_1$  hidrógeno o un resto de alquilo, ciclohexilo o fenilo, en caso dado sustituido.
- $B_1$  hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alquilo, alcoxi o fenoxi, en caso dado sustituido.
- $Z_3$  hidrógeno o resto de alcoxi.
- $Z_4$  un resto de alcoxi
- 10.  $K_1$  la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{N}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y
- $X$  un anión

En la fórmula



significan:

- 15.  $B_2$  cloro, bromo, o un resto de alquilo, alcoxi o fenoxi, en caso dado sustituido.
- $Z_5$  un resto de alquilo

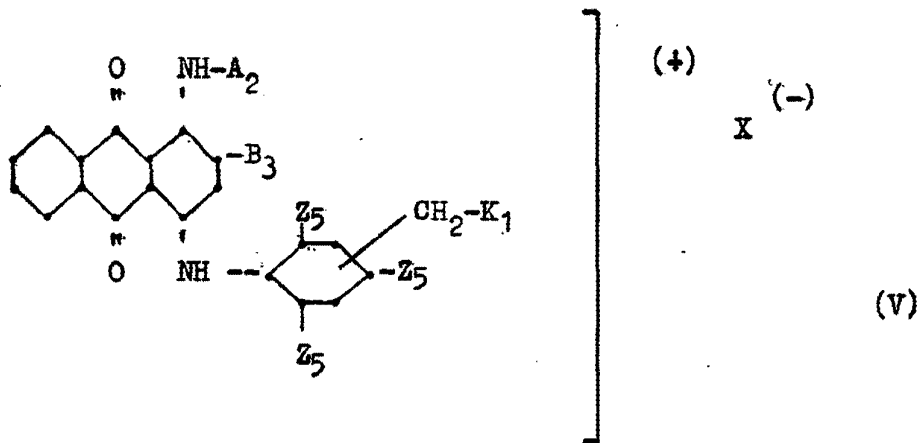
297577



K<sub>1</sub> la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{N}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y

X un anión.

En la fórmula



significan:

A<sub>2</sub> un resto de alquilo, ciclohexilo o fenilo, en caso dado sustituido,

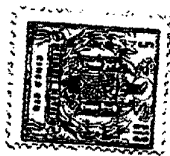
B<sub>3</sub> hidrógeno.

Z<sub>5</sub> un resto de alquilo

K<sub>1</sub> la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{N}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y

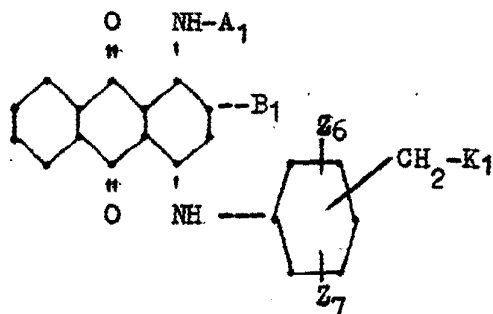
X un anión.

En la fórmula



297377

13 MAR 1964



(-)

X

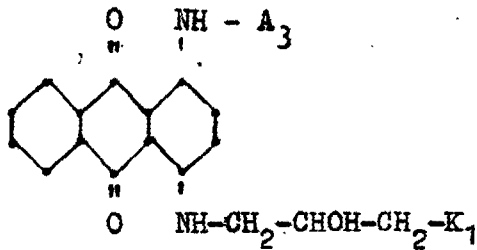
(VI)

significan:

- A<sub>1</sub> hidrógeno, un resto de alquilo, ciclohexilo, o fenilo, en caso dado sustituido.
- 5. B<sub>1</sub> hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alquilo, alcoxi o fenoxi, en caso dado sustituido.
- Z<sub>6</sub> hidrógeno, un resto de etilo, propilo o butilo.
- 10. Z<sub>7</sub> un resto de etilo, propilo o butilo,
- K<sub>1</sub> la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ - \text{N} - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y
- X un anión.

En la fórmula

297577 13 MAR 1964



(+)  
 X (-)  
 (VII)

significan:

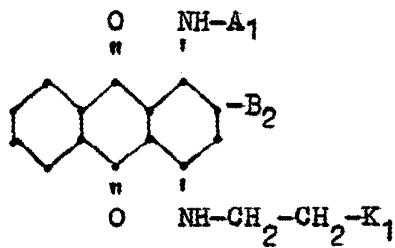
$\text{A}_3$  hidrógeno, un resto de etilo, propilo, fenilo o ciclohexilo, en caso dado sustituido.

5.

$\text{K}_1$  la agrupación  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ - \text{N} - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  y

X un anión.

En la fórmula



(+)  
 X (-)  
 (VIII)

297577



significan:

A<sub>1</sub> hidrógeno o un resto de alquilo, ciclohexilo o fenilo, en caso dado sustituido.

5.

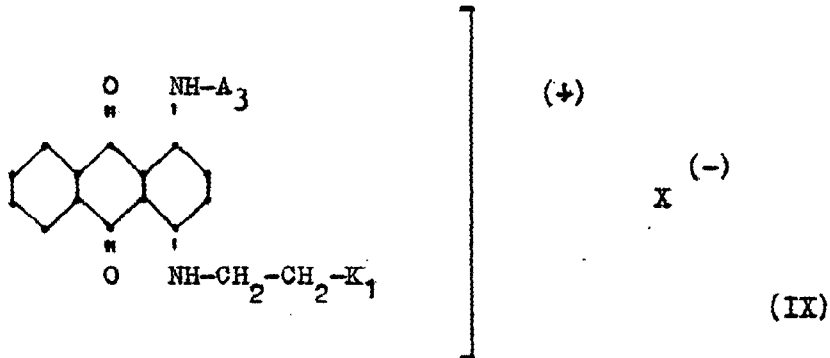
B<sub>2</sub> cloro, bromo o un resto de alquilo, alcoxi o fenoxi, en caso dado sustituido.

K<sub>1</sub> la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ - \text{N} - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y

X un anión.

10.

En la fórmula



significan:

A<sub>3</sub> hidrógeno o un resto de fenilo o ciclohexilo, en caso dado sustituido.

15.

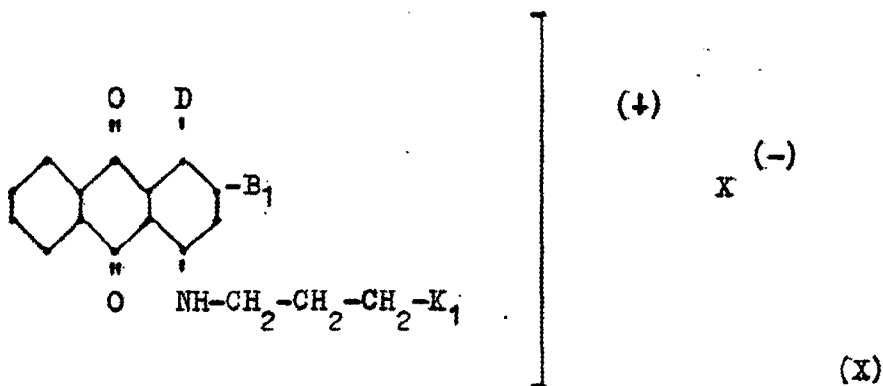
K<sub>1</sub> la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ - \text{N} - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y

X un anión



297577

En la fórmula



significan:

D hidroxilo, amimo o un resto de alquiloamino o fenilamino, en caso dado sustituido.

5.

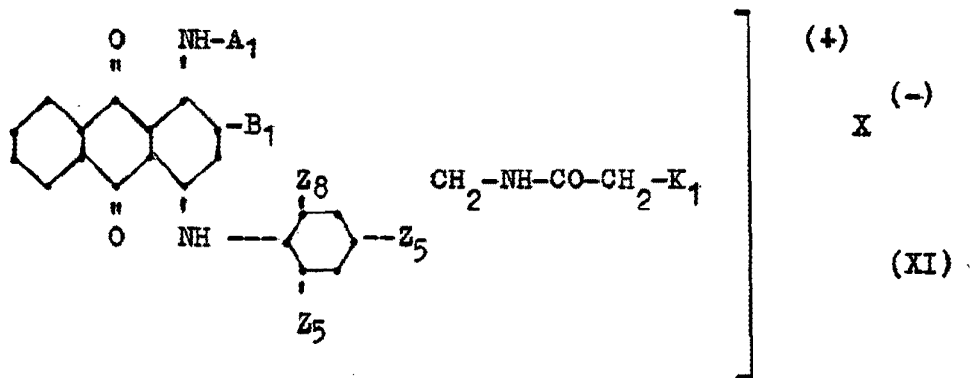
B<sub>1</sub> hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alquilo o alcoxi, en caso dado sustituido,

K<sub>1</sub> la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{N}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y

10.

X un anión.

En la fórmula



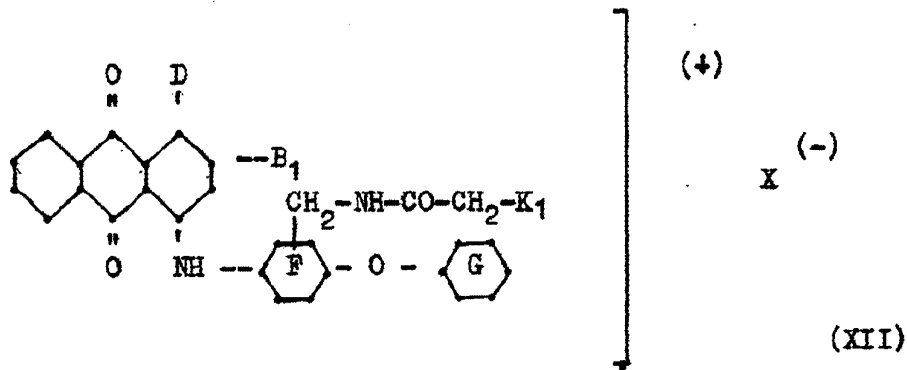
297577



significan:

- A<sub>1</sub> hidrógeno o un resto de alquilo, ciclohexilo o fenilo, en caso dado sustituido.
- 5. B<sub>1</sub> hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alcoxi o fenoxi, en caso dado sustituido.
- Z<sub>5</sub> un resto de alquilo.
- Z<sub>8</sub> hidrógeno o un resto de alquilo.
- 10. K<sub>1</sub> la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{N}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y
- X un anión.

En la fórmula



significan:

- 15. D hidroxilo, amino ó un resto de alquiloamino, ciclohexilamino o fenilamino, en caso dado sustituido.



287077

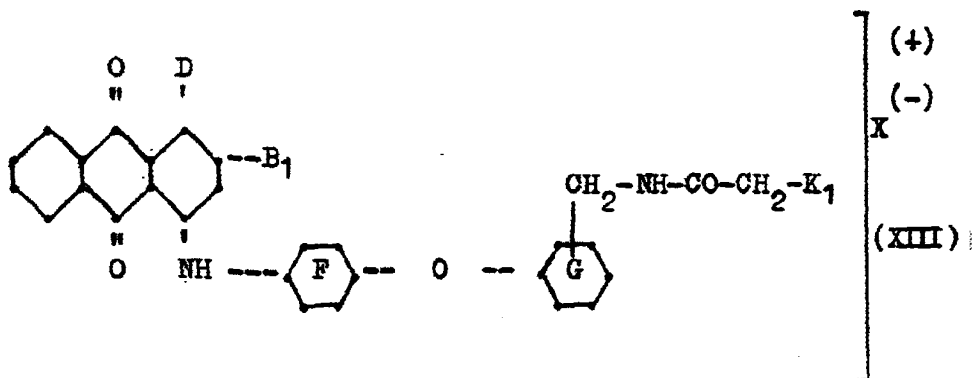
B<sub>1</sub> hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alcoxi o fenoxi, en caso dado sustituido.

K<sub>1</sub> la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ - \text{N} - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y

5. X un anión

donde los núcleos F y/o G, cada uno, pueden estar sustituidos por 1 hasta 3 grupos de metilo, etilo, metoxi o etoxi.

En la fórmula



10. SIGNIFICAN:

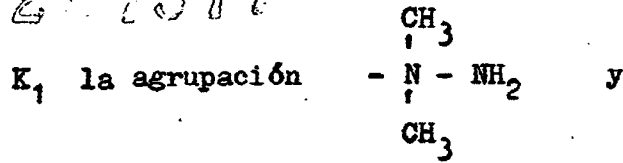
D hidroxilo, amino ó un resto de alquil-amino, ciclohexilamino o fenilamino, en caso dado sustituido,

15.

B<sub>1</sub> hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alquilo, alcoxi o fenoxi, en caso dado sustituido.



297577

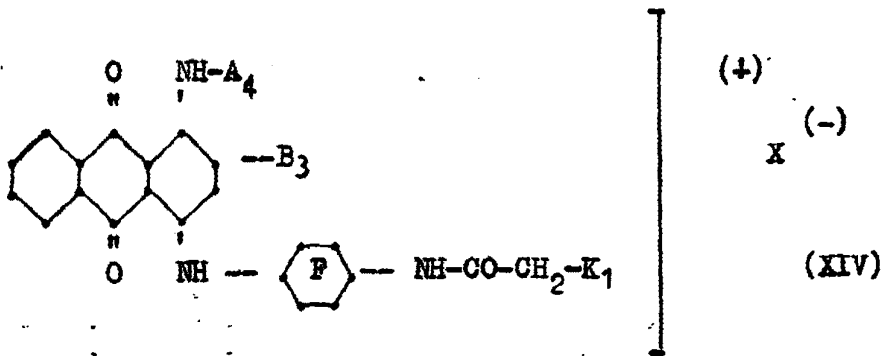


X un anión.

donde los núcleos F y/o G, cada uno, pueden estar sustituidos por 1 hasta 3 grupos de metilo, etilo, metoxi o etoxi.

5.

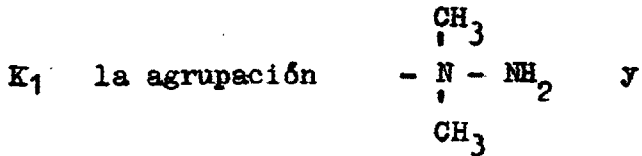
En la fórmula



significan:

A<sub>4</sub> un resto de alquilo, ciclohexilo o fenilo, en caso dado sustituido.

B<sub>3</sub> oxígeno.



X un anión

donde el núcleo F puede estar sustituido por uno ó dos grupos de metilo, etilo, metoxi o etoxi.

10.

15.

297577

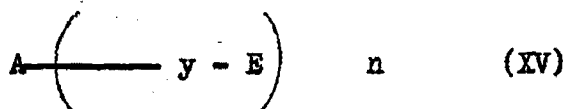


Los restos de alquilo o alcoxi son preferentemente restos de alquilo o alcoxi de baja molecularidad con 1 hasta 4 átomos de carbono. Los restos de alquilo o alcoxi en caso dado sustituidos están sustituidos por ejemplo por átomos de halógeno (cloro, bromo, fluoro) ó por hidroxilo o grupos de ciano. Los restos de fenilo, fenoxi o ciclohexilo, en caso dado sustituidos, están sustituidos por ejemplo por grupos de alquilo o alcoxi, o por átomos de halógeno, tales como cloro, bromo o fluoro.

- 5. sustituidos por ejemplo por átomos de halógeno (cloro, bromo, fluoro) ó por hidroxilo o grupos de ciano. Los restos de fenilo, fenoxi o ciclohexilo, en caso dado sustituidos, están sustituidos por ejemplo por grupos de alquilo o alcoxi, o por átomos de halógeno, tales como cloro, bromo o fluoro.
- 10. como cloro, bromo o fluoro.

Bajo anión X<sup>(-)</sup> se entienden tanto los iones orgánicos como inorgánicos, tal como por ejemplo los iones de metilosulfato, sulfato, bisulfato, perclorato, fosfato, cloruro, bromuro, yoduro, fosfomolibdato, fosfortungstenomolibdato, benzolsulfonato, 4-cloro-benzolsulfonato, oxalato o maleinato.

- 15. Un procedimiento para la obtención de los nuevos colorantes se caracteriza porque un compuesto de la fórmula, preferentemente 1 mol de un compuesto de la fórmula:
- 20.



donde A significa el resto de un colorante libre de grupos del ácido, ácido carbónico y del ácido sulfónico, de la serie antraquinónica, de las fórmulas (I) hasta (XIV).

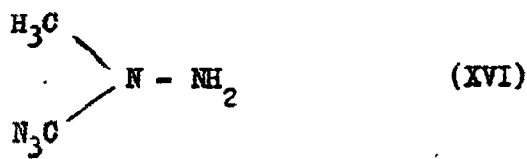
- 25. y es un grupo metilénico, en caso dado sustituido, o un resto bivalente ligado a través de un tal al N adyacente y

13



E el resto de ácido de un éster.

se reacciona con la hidracina dimetflica de la fórmula, preferentemente con 1 mol de hidracina dimetflica de la fórmula



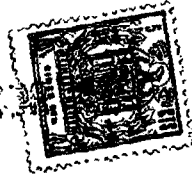
5. Los nuevos colorantes de las fórmulas (I) hasta (XVI) se pueden obtener también según uno de los procedimientos indicados en la patente belga nº 630.895.

10. Como resto de ácido E entran por ejemplo en consideración aquellos del ácido sulfúrico (E está por SO<sub>4</sub>H), de un ácido sulfónico (E está por SO<sub>3</sub>R, donde R significa un resto de hidrocarburo, en caso dado sustituido), del ácido sulfhídrico (E está por SH), preferentemente por aquellos de los ácidos halogenohidrogénicos (E está por Cl, Br, etc).

15. La reacción de un compuesto de la fórmula (IV) con la hidracina dimetflica de la fórmula (XIV) se efectúa preferentemente en un disolvente orgánico y a temperaturas de -50° hasta + 250°C. La reacción se puede efectuar sin embargo también en medio acuoso, en caso dado bajo adición de un disolvente orgánico, pero también completamente sin disolvente, a las temperaturas arriba indicadas.

20. Los colorantes obtenidos se pueden aislar por ej. por filtración, en caso dado después de evaporación

25.



o precipitación.

- Sirven preferentemente para el teñido y estampado de cuerpos, especialmente fibras e hilos de productos de polimerización con más del 80% de nitrilo acrílico, por ejemplo de nitrilo poliacrílico, por ej. "Acrilan", "Crilor", "Courtelle", "Orlon", "Dralon" (marcas registradas), o polimerizados mixtos, los así llamados "modified Acrylics", por ej. "Dynel" (Marca registrada). Estas fibras se pueden teñir en mezcla con otras. Se obtienen fuertes teñidos igualados con buenas solidez a la luz y al mojado, especialmente solidez al lavado, al sudor, a la sublimación, al plisado, planchado, al agua, al agua de mar, al blanqueado, a la limpieza en seco, al sobreteñido y a los disolventes. Además, los colorantes son adecuados para el teñido o estampado de fibras de poliésteres o poliolefinas modificadas por grupos ácidos.
- 5.
- 10.
- 15.

- En la mayoría de los casos se tiñe en medio acuoso, neutro o ácido, a temperatura de ebullición bajo presión atmosférica o en recipiente cerrado a temperatura más elevada bajo presión aumentada. Los retardadores usuales en el mercado no perjudican, pero sin embargo no son necesarios. Los colorantes son también adecuados para el teñido de productos de polimerización de nitrilo acrílico y otros materiales sintéticos, en caso dado disueltos, en la masa en tonalidades sólidas a la luz y al mojado, para el teñido de aceites y lacas o también para el teñido de algodón, especialmente el algodón tamizado, lana, seda, celulosa, celulosa regenerada, poliamidas sintéticas
- 20.
- 25.
- 30.



y del papel en cualquier estado de fabricación. Se ha demostrado que se pueden emplear también ventajosamente mezclas de dos o varios colorantes de la fórmula (I) hasta (XIV).

5. En los ejemplos siguientes significan las partes, partes en peso y los porcientos, porcientos en peso. Las temperaturas se indican en grados Celsius.

EJEMPLO 1 -

10. 38 partes de 1-amino-2-(clorometilo)-fenoxi-4-hidroxi-antraquinona se agitan con 200 partes de metanol y se mezcla con 8 partes de hidracina dimetilica asimétrica. La masa se agita durante 4 horas a temperatura ambiente y a continuación a 65° hasta que una prueba muestra solo una huella del material de partida. La hidracina dimetilica en exceso y el alcohol metílico se evaporan y el polvo rojo que queda se seca en vacío a 60°. El colorante se disuelve en agua con color luminoso rojo tirando a azul. El brillante tejido rojo tirando a azul sobre tejido de nitrilo
15. poliacrílico muestra buenas solidesces generales y ante todo excelente igualdad.
- 20.

EJEMPLO 2 -

25. A 60° se vierten goteando 10 partes de hidracina dimetilica asimétrica en una suspensión de 40,5 partes de 1-metilamino-4-(2',4'-dimetilo-5-clorometilo)-fenilaminoantraquinona en 150 partes de agua y la masa se sigue agitando a 60° hasta que se haya disuelto la mayor parte del colorante. Se filtra entonces el residuo sin disolver y el colorante puro se aísla mediante adición de sal al filtrado.
- 30.

El nuevo colorante, un polvo azul, cuya solución en agua está teñida de azul puro tiñe el "Orlon" (marca registrada) en claras tonalidades igualadas de azul. Los teñidos muestran muy buenas solidez generales.

5.

EJEMPLO 3 -

Se disuelven 81 partes de 1-amino-2-metilo-4-(2',6'-dimetilo-3'-clorometilo)-fenilaminoantraquinona en 250 partes de formamida dimetífica y a 50° se gotean 13,5 partes de hidracina dimetífica asimétrica. Después de poco tiempo empieza a precipitarse el colorante con el grupo cuaternario. Por filtración se le obtiene puro en forma de cristales finos. Estos se disuelven en agua con color azul tirando a rojo, en ácido sulfúrico concentrado con color violeta. El nuevo colorante tiñe el "Orlon" (marca registrada) en tonalidades violetas-azul.

10.

15.

EJEMPLO 4 -

La solución de 20,3 partes de 1-fenilamino-4-(3'-cloro-2'-hidroxi)-propilaminoantraquinona en 100 partes de glicol etilénico se mezcla con 3,6 partes de hidracina dimetífica asimétrica y durante 14 horas se agita a 60° hasta que en una prueba solo se puede demostrar una huella de producto de partida insoluble en agua. El disolvente se destila totalmente en vacío, con lo que obtiene el colorante en forma de un polvo azul oscuro que el agua y en ácido sulfúrico se disuelve en color azul puro. El teñido azul tirando a verde, igualado, sobre "Orlon" (marca registrada) muestra excelentes solidez.

20.

25.

30.



297577

EJEMPLO 5 -

5. Se disuëlven 37,9 partes de 1-amino-2-bromo-4-(2'-cloro)-etiloaminoantraquinona a 60° en benzol y a 60° se gotean 6,6 partes de hidracina dimetflica asimétrica. Seguidamente se agita la mezcla de reacción a 60°-62° hasta que quede solo poco colorante sin disolver. El nuevo colorante formado, que se ha precipitado, se filtra y se lava con benzol hasta que esté libre del producto de partida adherido.
10. La solución acuosa del colorante de muy buena solubilidad está teñida de azul tirando a rojo. La solidez de los teñidos azules tirando a rojo sobre "Orlon" (marca registrada) es excelente.

EJEMPLO 6 -

15. 12,5 partes de 1-metilamino-4-(3'-cloro)-propilaminoantraquinona se agitan en 50 partes de hidracina dimetflica asimétrica a 60° hasta que un cromatograma muestra la terminación de la cuaternización. La hidracina dimetflica en exceso, que sirve como disolvente, se retira ahora en ligero vacío quedando como residuo un polvo de colorante azul que tiñe el "Orlon" (marca registrada) en brillantes tonalidades azules tirando a rojo, muy igualadas.
- 20.

EJEMPLO 7 -

25. Una suspensión de 15 partes de 1,4-diamino-2-(2'-cloro)-etoxiantraquinona en agua se mezcla con 7 partes de hidracina dimetflica asimétrica y se agita a 60-63° hasta la disolución total. El colorante formado, soluble en agua, se precipita mediante la adición de sal común, se aspira y a 60° se seca en
- 30.

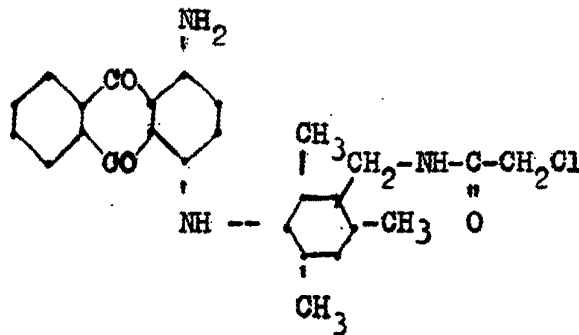
13 MAY



vacío. El polvo rojo oscuro tiñe el "Orlon" (Marca registrada) en tonalidades rojo-violeta.

EJEMPLO 8 -

5. 23,1 partes de 1-amino-4-(2',4',6'-trimetilo-3'-cloroacetoamidometilo)-fenilaminoantraquinona de la fórmula



10. se introducen en 40 partes de una solución acuosa al 10% de hidracina dimetflica. La suspensión bien agitada se mantiene bajo reflujo durante 12 horas al punto de ebullición del sistema azeotrópico hidracina dimetflica/agua. El agua y la hidracina dimetflica no consumida se destilan entonces bajo presión ligeramente reducida hasta secar. El residuo de destilación se pulveriza. El colorante azul ligeramente tirando a rojo tiñe el "Dralon" (Marca registrada) en azul tirando a rojo. Los teñidos muestran buena brillantez y muy buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 9 -

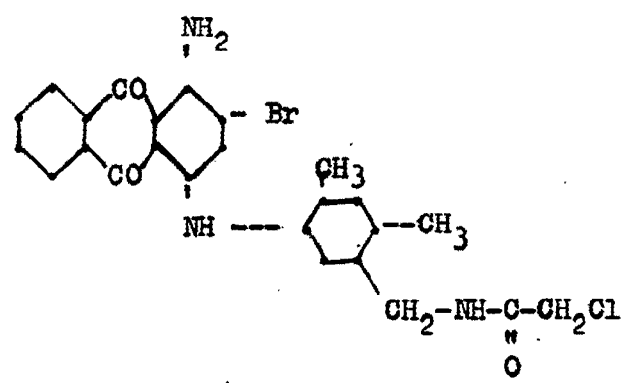
20. 26,3 partes del colorante obtenido por condensación de 1 mol. de 1-amino-4-(4'-fenoxi)-fenila-



minoantraquinona con 1 mol. de N-metilol-cloroace-  
toamida se introducen en una temperatura de 5 - 10°  
en 100 partes de hidracina dimetflica. La mezcla se  
calienta en el plazo de 1 hora a 40°. A esta tempera-  
5. tura se empieza a gotear 200 partes de benzol en el  
plazo de dos horas, retirándose el baño de calenta-  
miento. La precipitación finamente cristalina se fil-  
tra y se lava con benzol hasta que el filtrado que  
sale esté incoloro. El colorante obtenido representa  
10. un polvo cristalino azul que tiñe "Dralon" (Marca  
registrada) en azul. Los teñidos muestran buenas pro-  
piedades de solidez.

EJEMPLO 10 -

15. 26,3 partes de 1-amino-2-bromo-4-(2',4'-di-  
metilo-5'-cloroacetamidometilo)-fenilamino-antraqui-  
nona de la fórmula.



20. se introducen y agitan en 100 partes de benzol. La  
suspensión se calienta a 40° presentándose solución  
en la mayor parte, y a 40° se gotea en el plazo de  
una hora una solución de 6 partes de hidracina dimetf-



257577

lica en 20 partes de benzol. Se sigue calentando durante 6 horas a 40°. Después de enfriar a 15-20° se filtran los cristales de colorantes finos y se lava con benzol hasta que el filtrado se mantenga incoloro.

5. El colorante secado representa un polvo cristalino azul. Tiñe el "Dralon" (Marca registrada) en azul tirando a rojo. Los tejidos muestran muy buenas propiedades de solidez.

Ejemplo de teñido:

10. 20 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 se mezclan primeramente con 80 partes de dextrina, intensamente en un molino de bolas, durante 48 horas. Después se amasa 1 parte del preparado así obtenido con 1 parte de ácido acético, al 40%, la masa se cubre, agitando continuamente, con 400 partes de agua destilada a 60° y todo ello se hierve brevemente.
15. Después se diluye nuevamente con 7600 partes de agua destilada, se agregan 2 partes de ácido acético glacial y a 60° se introducen 100 partes de "Dralon" (Marca registrada) en el baño de teñido. EL material se trató previamente durante 10 hasta 15 minutos, a 60°, en un baño de 8000 partes de agua y 2 partes de ácido acético glacial. En el plazo de 30 minutos se calienta ahora a 100°, se hierve durante una hora y se enjuaga. Se
20. obtiene un teñido igualado rojo tirando a azul de excelente solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez al mojado.
- 25.

Ejemplo para el teñido al Foulard:

30. Para preparar la pasta de estampación se emplean:

297577



50 g/litro de preparado de colorante.

3 g/litro de alginato sódico.

5 g/litro de ácido acético concentrado.

20 g/litro de sulfato sódico.

5. El material de fibra de nitrilo poliacrílico se trata el Foulard en frío en una máquina Foulard de 2 ó 3 cilindros. El efecto de exprimir asciende al 80%. Después de un secado intermedio a 90° en el marco tensor, hotflue o con ayuda de irradiador infrarrojo, se fija en el marco tensor de toberas a 170-190° durante 1 - 3 minutos con aire seco, a continuación se enjuaga, se saponifica y se vuelve a enjuagar. Se obtiene un tejido rojo tirando a azul con destacadas propiedades de solidez a la luz.

15. Ejemplo de estampación:

Con una pasta de estampación que se compone de:

75 partes de preparado de colorante.

10 partes de ácido acético concentrado.

450 partes de espesamiento de alginato sódico.

25 partes de un reblandecedor catión-activo, por ejemplo un producto de condensación de 1 mol de ácido estearínico y 1 mol de amina trietanólica.

25. 25 partes de sulfato sódico.

415 partes de agua

---

1000 partes

30. se estampa material de fibra de nitrilo poliacrílico, según el procedimiento de estampación a mano, el material de fibras se seca a continuación al aire, se



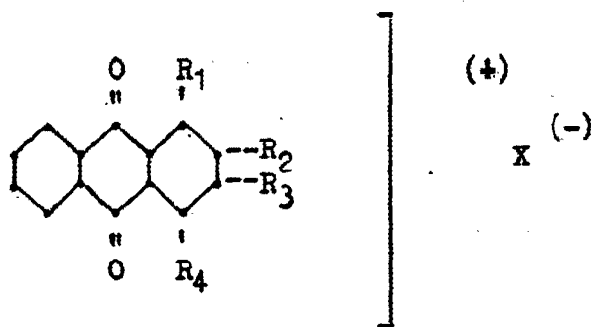
vaporiza con vapor saturado en el vaporizador durante 20-30 minutos, después se enjuaga, se saponifica y nuevamente se enjuaga. Se obtiene una estampación roja tirando a azul con muy buenas propiedades de solidez.

5.

Otros valiosos colorantes de la serie antraquinónica, que se pueden obtener según las indicaciones de los ejemplos 1 hasta 10, se describen en la tabla a continuación.

10.

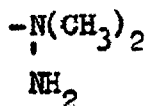
Estos corresponden a la fórmula



donde los símbolos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  tienen el significado señalado en la tabla. Como anión  $X^{(-)}$  entran en consideración los mencionados en la descripción.

El símbolo  $K_1$  está por la agrupación de hidracina dimetílica

15.





Ejemplo nº	R <sub>4</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	Tonalidad de color sobre "Dralon"
11		H	Br	NH <sub>2</sub>	azul violeta
12		H	H	NHCH <sub>3</sub>	azul tirando a verde
13		H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	azul
14		H	H	NHCH <sub>3</sub>	azul
15		H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	azul
16		H	H	NH <sub>2</sub>	azul




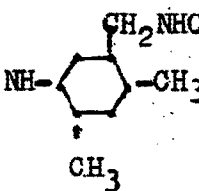
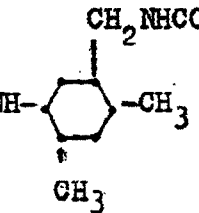


237577

Ejemplo nº	R <sub>4</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	Tonalidad de color sobre "Dralon"
17		H	Br	NH <sub>2</sub>	azul
18		H	H	NH <sub>2</sub>	azul tirando a rojo
19		H	Br	NH <sub>2</sub>	id.
20		H	H	$\frac{\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}_2\text{-K}_1}$	id.
21		H	H	id.	azul tirando a verde
22	NH <sub>2</sub>	H	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{K}_1$	NH <sub>2</sub>	rojo
23		H	H	$\frac{\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{OHCH}_2\text{-K}_1}$	azul tirando a rojo
24	HNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	H	$\frac{\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{OHCH}_2\text{-K}_1}$	id.

297577



Ejemplo nº	R <sub>4</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	Tonalidad de color sobre "Dralon"
25	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -K <sub>1</sub>	H	Br	NH <sub>2</sub>	azul tirando a rojo
26	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -K <sub>1</sub>	H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	azul violeta
27	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -K <sub>1</sub>	H	H	NH <sub>2</sub>	azul tirando a rojo
28	NH- 	H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -K <sub>1</sub>	NH <sub>2</sub>	violeta
29	NHCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -K <sub>1</sub>	NH <sub>2</sub>	id.
30	NH- 	H	H	NH-  -NHCO-   CH <sub>2</sub> -K <sub>1</sub>	verde
31	NH- 	H	H	NH <sub>2</sub>	azul
32	NH- 	H	H	NHCH <sub>3</sub>	azul tirando a verde



Ejemplo n°	R <sub>4</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	Tonalidad de color sobre "Dralon"
33		H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	azul tirando a rojo
34		H	Br	NH <sub>2</sub>	azul tirando a rojo
35	OH	H		NH <sub>2</sub>	rojo
36		H	H	NH-CH <sub>3</sub>	azul tirando a verde

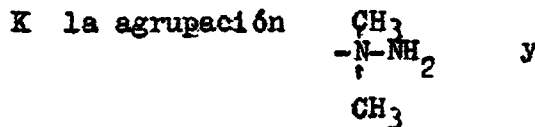


13.000



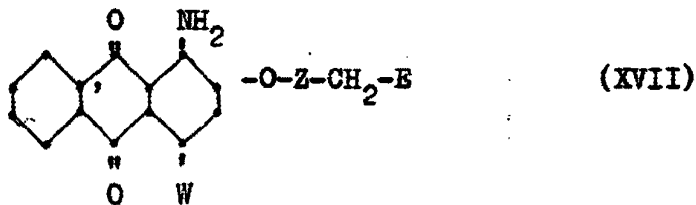
287.77

donde W significa amino, hidroxilo, un resto de alquiloamino o fenilamino, en caso dado sustituido,



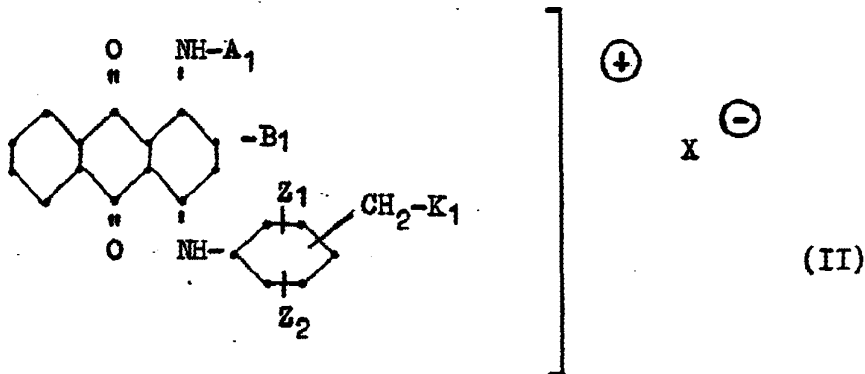
X un anión

5. caracterizado, porque un compuesto de fórmula



donde E significa un resto ácido de un éster, se hace reaccionar con la hidracina dimetflica de la fórmula (XVI)

10. 2ª.-Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276.663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos, especialmente colorantes antraquinónicos de fórmula general





donde A<sub>1</sub> significa hidrógeno o un resto de alquilo, cicloalquilo o fenilo, en caso dado sustituido.

5.

B<sub>1</sub> hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alquilo o alcoxi, en caso dado sustituido.

Z<sub>1</sub> un resto alquilico.

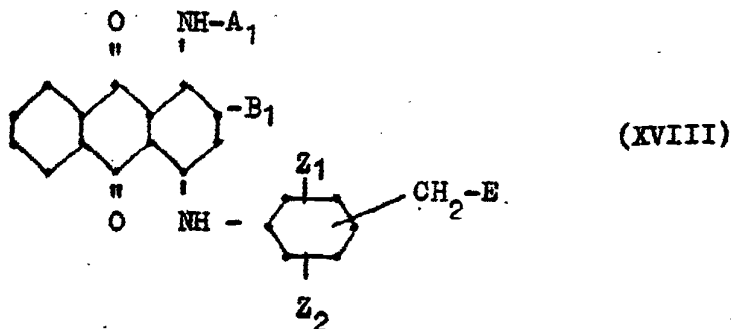
Z<sub>2</sub> un resto de alquilo.

K<sub>1</sub> la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y

X un anión,

10.

caracterizado, porque un compuesto de fórmula

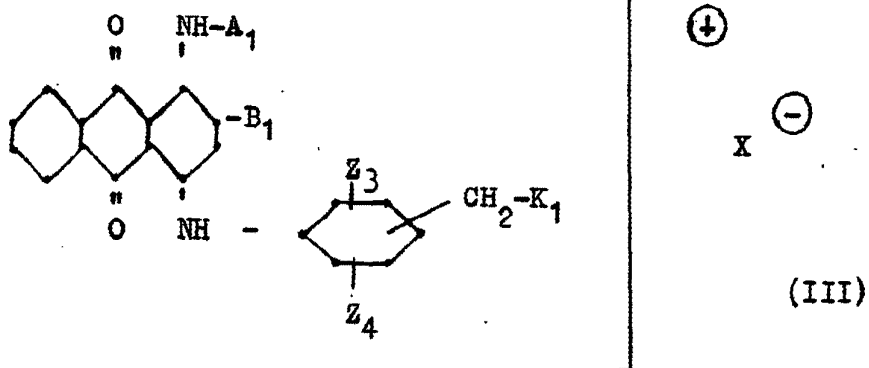


donde E significa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con la hidracina dimetflica de fórmula (XVI).

15.

3ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276.663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos", especialmente colorantes antraquinónicos de fórmula general

29757



donde  $A_1$  significa hidrógeno o un resto de alquilo, ciclohexilo o fenilo, en caso dado sustituido.

5.  $B_1$  hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alquilo, alcoxi o fenoxi, en caso dado sustituido.

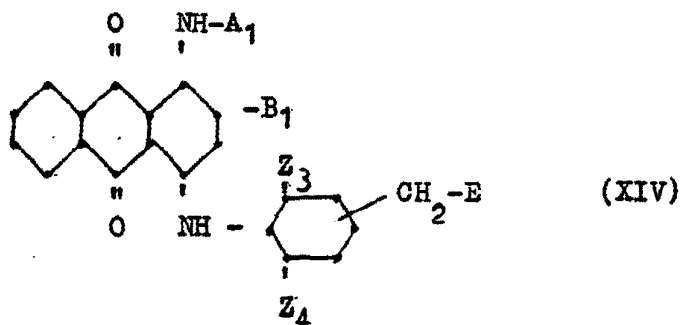
$Z_3$  hidrógeno o un resto de alcoxi.

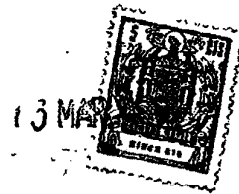
$Z_4$  un resto de alcoxi.

$K_1$  la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{N} - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y

10.  $X$  un anión.

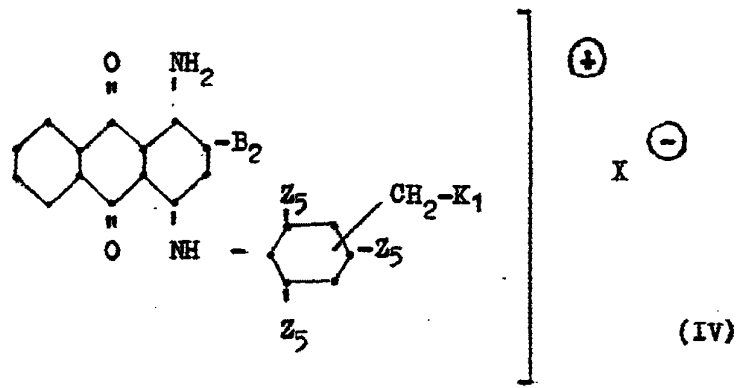
caracterizado, porque un compuesto de la fórmula





donde E significa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con la hidracina dimetilica de la fórmula (XVI)

- 4.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276.663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos", especialmente colorantes antraquinónicos de fórmula general
- 5.



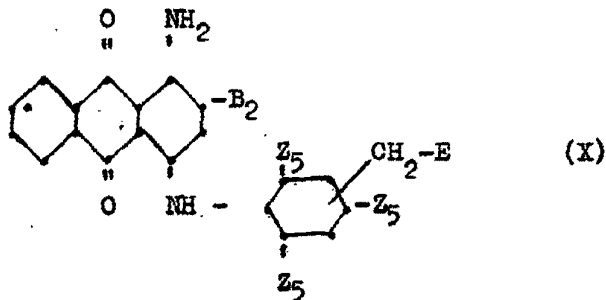
10. donde B<sub>2</sub> significa cloro, bromo o un resto de alquilo, alcoxi o fenoxi, en caso dado sustituido.

Z<sub>5</sub> un resto de alquilo.

K<sub>1</sub> la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{N}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y

X un anión.

15. caracterizado porque un compuesto de fórmula

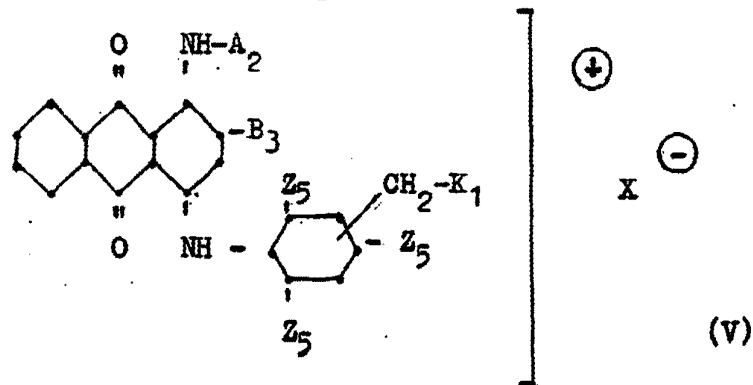




donde E significa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con la hidracina dimetflica de fórmula (XVI).

5.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276,663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos", especialmente colorantes antraquinónicos de fórmula general

5.



donde  $A_2$  significa un resto de alquilo, ciclohexilo o fenilo, en caso dado sustituido.

10.

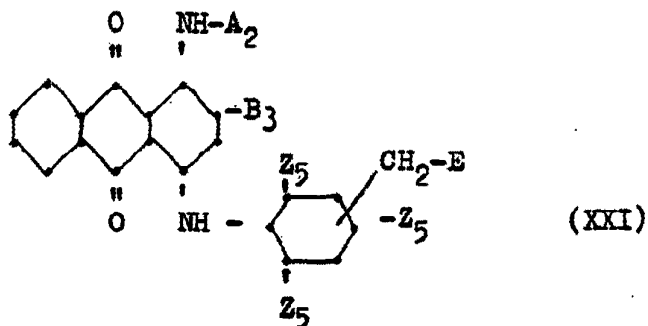
$B_3$  hidrógeno.

$Z_5$  un resto de alquilo.

$K_1$  la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{N}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y

X un anión.

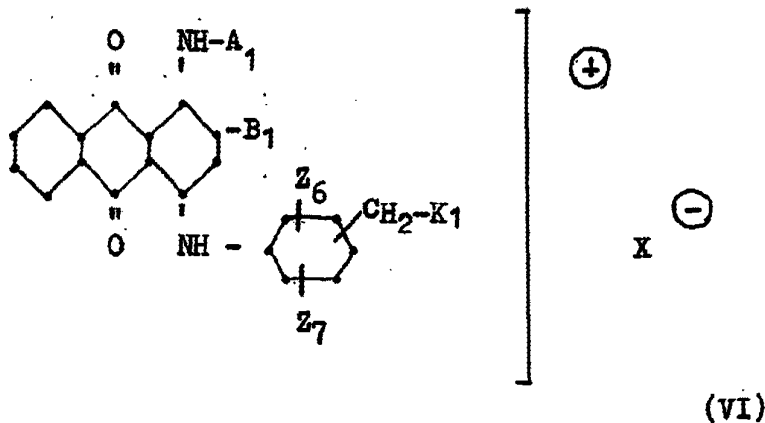
caracterizado, porque un compuesto de la fórmula





donde E significa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con la hidracina dimetílica de fórmula general (XVI).

5. 6ª.-Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276,663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos", especialmente colorantes antraquinónicos de fórmula general



10. donde A<sub>1</sub> significa hidrógeno, un resto de alquilo, ciclohexilo o fenilo, en caso dado sustituido.

B<sub>1</sub> hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alquilo, alcoxi o fenoxi, en caso dado sustituido.

15. Z<sub>6</sub> hidrógeno, un resto de etilo, propilo o butilo.

Z<sub>7</sub> un resto de etilo, propilo o butilo.

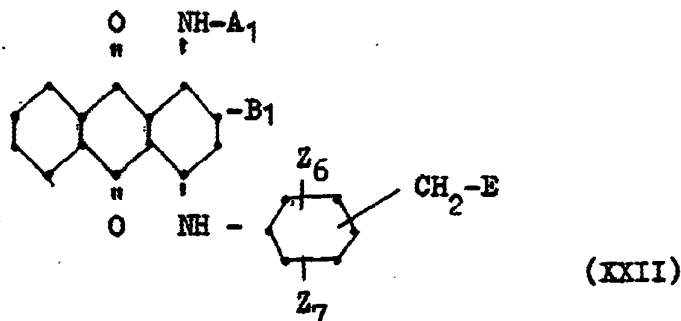
K<sub>1</sub> la agrupación  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ - \text{N} - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  y

X un anión



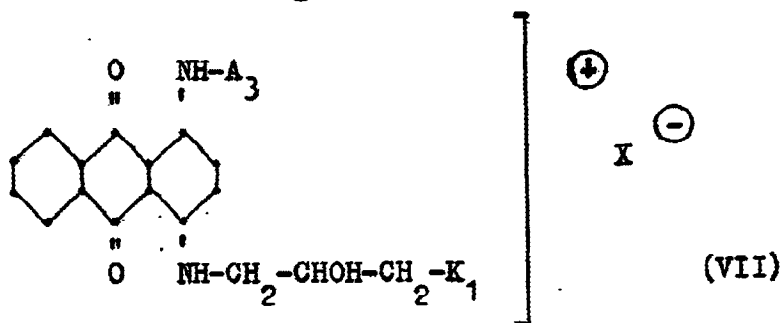
237577

caracterizado, porque un compuesto de fórmula

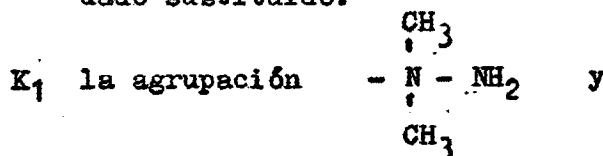


donde E significa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con la hidracina dimetilica de fórmula(XVI)

5. 7<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276.663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos", especialmente colorantes antraquinónicos de fórmula general



10. donde A<sub>3</sub> significa hidrógeno, un resto de etilo, propilo, fenilo o ciclohexilo, en caso dado sustituido.

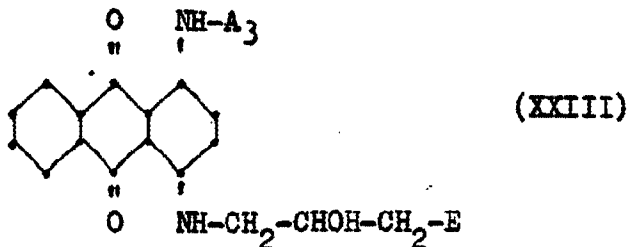


X un anión.

287577

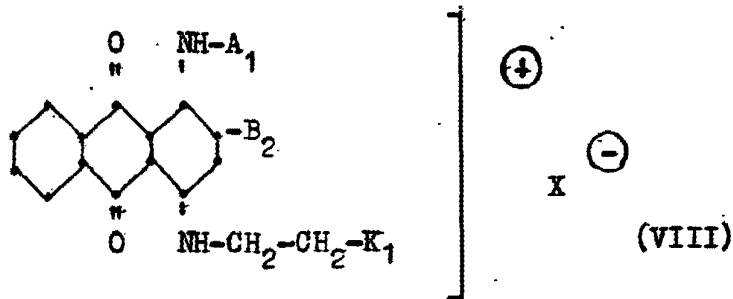


caracterizado, porque un compuesto de fórmula



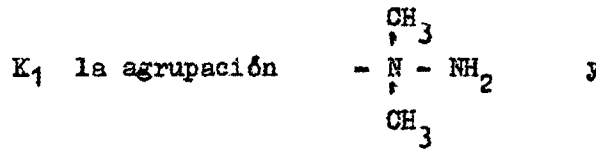
donde E representa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con la hidracina dimetilica de fórmula (XVI)

5. 8a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276.663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos", especialmente colorantes antraquinónicos de fórmula general



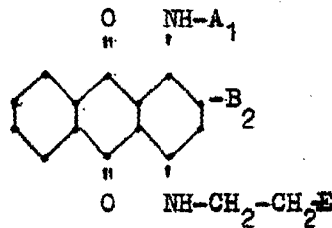
10. donde A<sub>1</sub> significa hidrógeno o un resto de alquilo, cicloalquilo o fenilo, en caso dado sustituido.
- B<sub>2</sub> cloro, bromo o un resto de alquilo, alcoxi o fenoxi, en caso dado sustituido.

297577 MAR 1966



X un anión.

caracterizado, porque un compuesto de fórmula

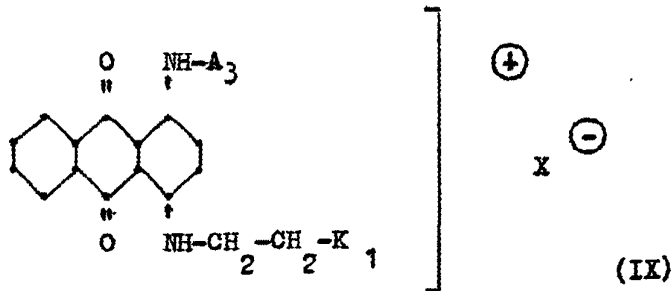


donde E significa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con la hidracina dimetflica de fórmula (XVI).

5.

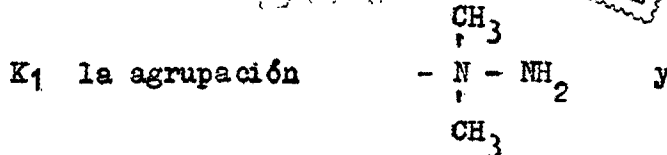
9.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276.663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos", especialmente colorantes antraquinónicos de fórmula general

10.

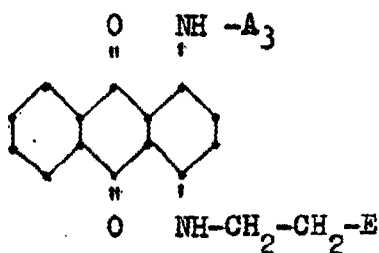


donde A<sub>3</sub> significa hidrógeno o un resto de fenilo o ciclohexilio, en caso dado sustituido.

227577

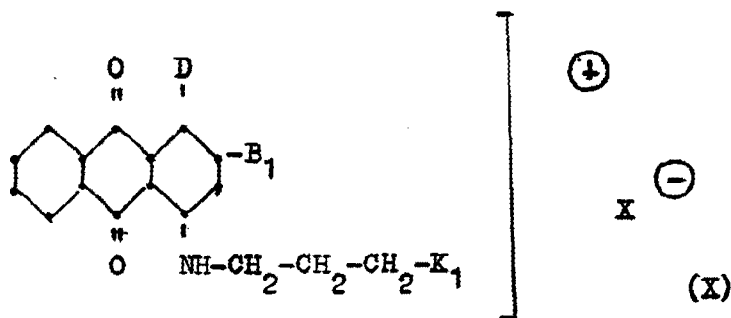


X . un anión,  
 caracterizado, porque un compuesto de fórmula



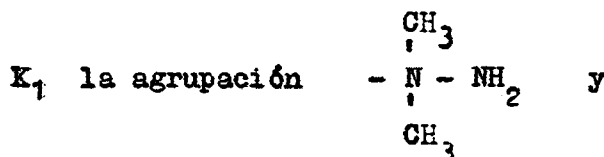
5. donde E significa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con la hidracina dimetílica de fórmula (XVI)

10. 10.-Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276.663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos", especialmente colorantes antraquinónicos de fórmula general



15. donde D significa hidroxilo, amino, un resto de alquiloamino o feniloamino, en caso dado sustituido.

B<sub>1</sub> hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alquilo o alcoxi, en caso dado sustituido.

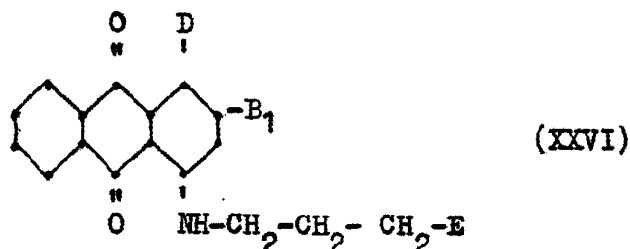




X un anión

297577

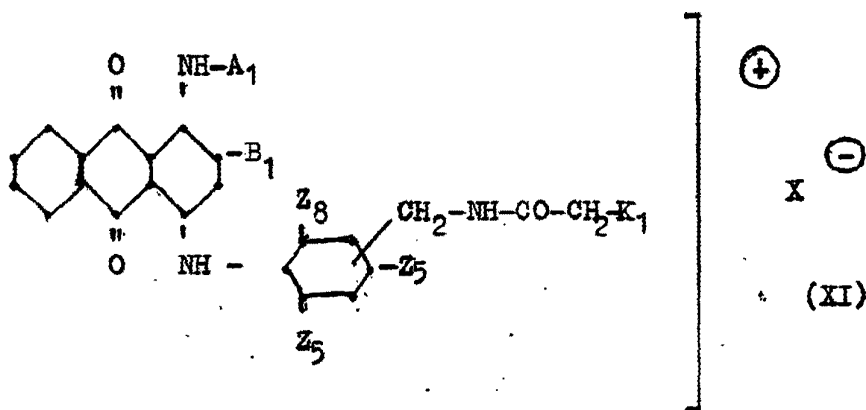
caracterizado, porque un compuesto de fórmula



donde E significa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con la hidracina dimetflica de fórmula(XVI)

5.

11ª.-Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276.663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos", especialmente colorantes antraquinónicos de fórmula general



10.

donde A<sub>1</sub> significa hidrógeno, un resto de alquilo cicloalquilo o fenilo, en caso dado sustituido,

B<sub>1</sub> hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alquilo, alcoxi o fenoxi en caso dado sus-



2,275,777

titulado,

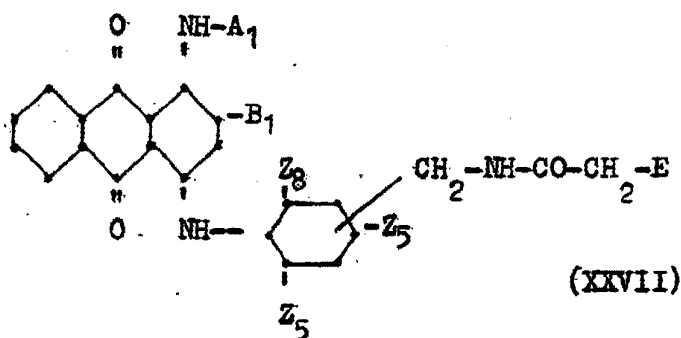
Z<sub>5</sub> un resto de alquilo,

Z<sub>8</sub> hidrógeno o un resto de alquilo,

K<sub>1</sub> la agrupación 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ - \text{N} - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{y}$$

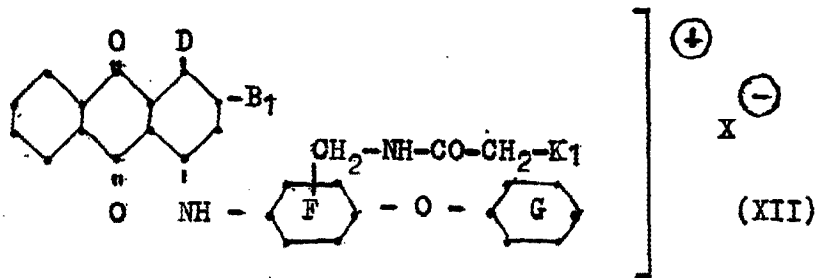
5. X un anión,

caracterizado porque un compuesto de fórmula



donde E significa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con una hidracina dimetflica de fórmula(XVI)

10. 12<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276.663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos", especialmente colorantes antraquinónicos de fórmula



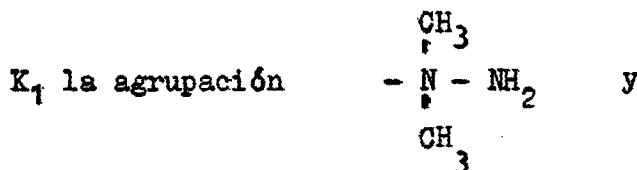
297577



donde D significa hidroxilo, amino, un resto de alquiloamino, ciclohexilamino o fenilamino, en caso dado sustituido.

5.

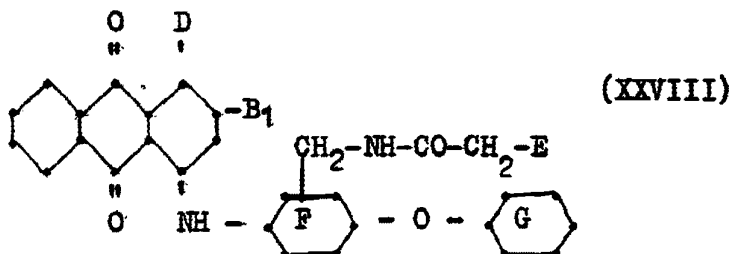
B<sub>1</sub> hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alquilo, alcoxi o fenoxi, en caso dado sustituido.



X un anión,

10.

y los núcleos F y/o G, pueden estar cada uno sustituido por 1 hasta 3 grupos de metilo, etilo, metoxi ó etoxi, caracterizado, porque un compuesto de fórmula



15.

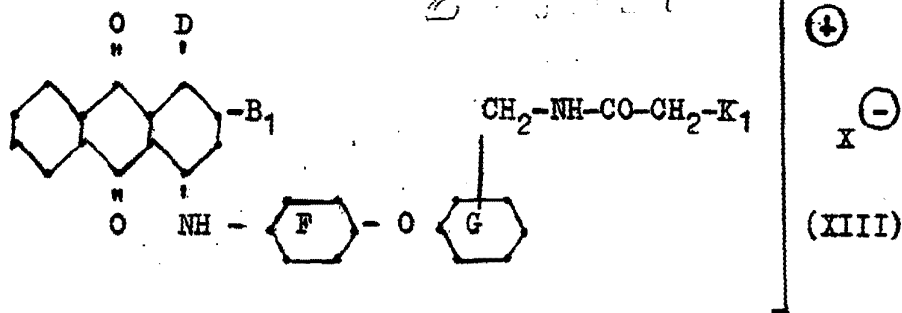
donde E significa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con la hidracina dimetflica de fórmula (XVI).

20.

13ª- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276.663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos", especialmente colorantes antraquinónicos de fórmula

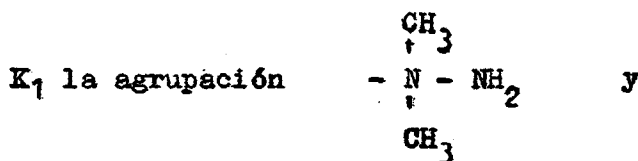


207577



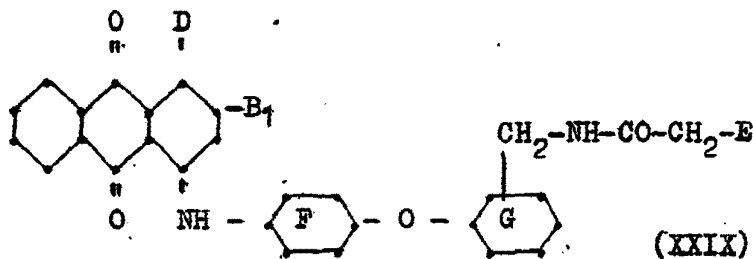
donde D significa hidroxilo, amino, un resto de alquiloamino, ciclohexilamino o fenilamino, en caso dado sustituido.

5. B<sub>1</sub> hidrógeno, cloro, bromo o un resto de alquilo, alcoxi o fenoxi, en caso dado sustituido.



X un anión

10. y los núcleos F y/o G, pueden estar cada uno, sustituidos por 1 hasta 3 grupos de metilo, etilo, metoxi o etoxi, caracterizado porque un compuesto de fórmula

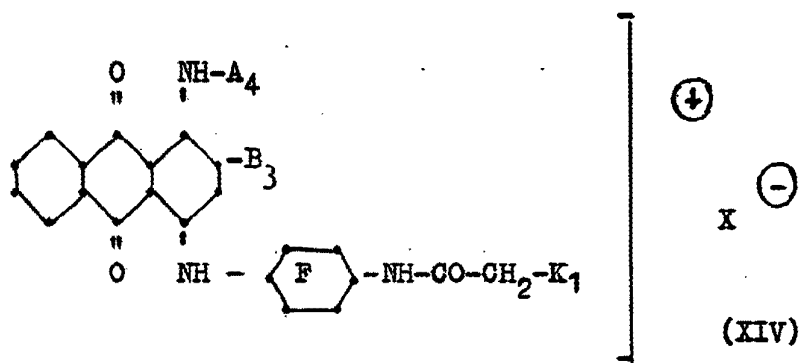




297577

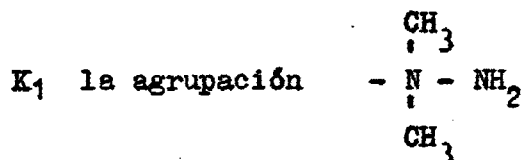
donde E significa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con la hidracina dimetilica de fórmula (XVI).

14.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276.663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos", especialmente colorantes antraquinónicos de fórmula

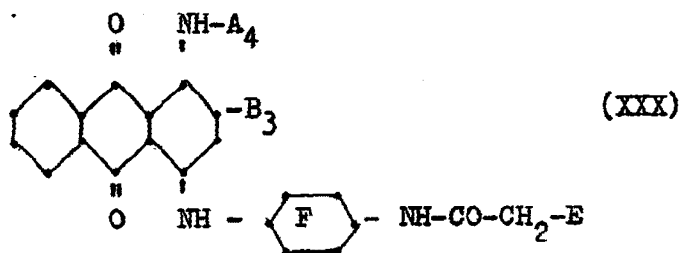


donde A<sub>4</sub> significa un resto de alquilo, ciclohexilo o fenilo, en caso dado sustituido,

10. B<sub>3</sub> hidrógeno,



y el núcleo F puede estar sustituido por 1 ó 2 grupos de metilo, etilo, metoxi o etoxi, caracterizado, porque un compuesto de fórmula



15. donde E significa el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con la hidracina dimetilica de fórmula (XVI).

297577<sup>131</sup>



15ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizado, porque los colorantes antraquinónicos de fórmulas (I) hasta (XVI) están libres de grupos de ácido carbónico y 'ácido sulfónico.

5. 16ª.-Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 276.663, concedida el 15 de septiembre de 1962, por "Procedimiento para la obtención de colorantes básicos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria

10. Esta Memoria consta de 44 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid  
SANDOZ, A.G.

13 MAR. 1964

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY