



301 832

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE
TINA DE LA SERIE ANTRAQUINONICA", a favor de la firma suiza
CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en Basilea (Suiza).

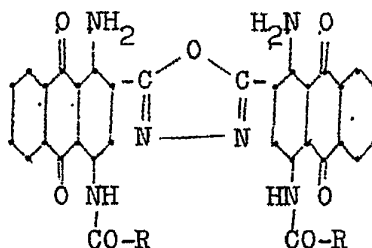
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes de
tina de la serie antraquinónica exentos de grupos de ácido
sulfónico y de haluro de ácido sulfónico, que corresponden
a la fórmula

5.

(I)





301832

donde

una R, por lo menos, significa un radical heterocíclico mientras la otra R puede significar, además de un radical heterocíclico, un radical arílico.

5. Particular importancia tienen los colorantes de la fórmula (1) en que R significa un radical heterocíclico monocíclico. En los nuevos colorantes, la agrupación $-NH-CO$ está de preferencia ligada directamente al anillo heterocíclico.
10. Se llega a los nuevos colorantes si se acilan 1 mol de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinoniá)-1,3,4-oxodiazol con 2 moles de un agente donador del radical de un ácido carboxílico heterocíclico o con 1 mol de un agente donador del radical de un ácido carboxílico heterocíclico y 1 mol de un
15. agente donador del radical de un ácido carboxílico aromático, por el orden de sucesión que sequiera o simultáneamente. En concepto de agentes acilantes se emplean de preferencia los anhídridos o los haluros, y en particular los cloruros, de los ácidos carboxílicos correspondientes. Entre los agentes de
20. acilación heterocíclicos particularmente aptos para la síntesis según este invento de los nuevos colorantes cabe mencionar, a título de ejemplo, los siguientes:
 - los haluros de ácido furancarboxílico, en particular
 - 25. el cloruro del ácido furan-2-carboxílico,
 - los haluros de ácido tiofencarboxílico, en particular
 - el cloruro del ácido tiofen-2-carboxílico,



11832

- el cloruro del ácido tiofen-2,5-dicarboxílico,
el cloruro del ácido 5-carbometoxitiofen-2-carboxílico y
el cloruro del ácido 2-feniltiofen-5-carboxílico,
- los haluros de ácido tiazolocarboxílico, en especial
5. el cloruro del ácido 2-fenil-tiazol-4-carboxílico,
- los haluros de ácido triazolocarboxílico, por ejemplo
el cloruro del ácido 1-fenil-1,2,3-triazol-4-carboxílico,
- los haluros de ácido piridincarboxílico, en particular
el cloruro de ácido piridin-2-, -3- o -4-carboxílico,
10. - y los haluros de ácido quinolincarboxílico, en particular
el cloruro de ácido quinolin-2-carboxílico y el cloruro de
ácido 2-fenil-quinolin-4-carboxílico.

- En lugar de acilar el 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-
15. antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol con 2 moles del mismo ácido carboxílico heterocíclico, se le puede acilar también con los haluros de diversos ácidos carboxílicos heterocíclicos, por el orden de sucesión que se quiera o simultáneamente.

- De la serie de los agentes de acilación aromáticos
20. cabe mencionar los haluros de benzoilo, como el cloruro de benzoilo, el cloruro del ácido p-tolúílico, el cloruro de p-clorobenzoilo o el cloruro de p-metoxibenzoilo.

- La acilación se realiza convenientemente en un disolvente orgánico inerte, por ejemplo clorobenceno, o-dicloro-
25. benceno o en particular nitrobenceno, eventualmente en presen-



3 1832

cia de un agente combinador de ácido, como la piridina, o también formamida o dimetilformamida como catalizadores, a temperatura elevada.

El colorante obtenido puede aislarse mediante filtración después del enfriamiento de la mezcla reaccional.

Para la preparación de colorantes con radicales acílicos diferentes, en lugar de hacer reaccionar el 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol consecutivamente con los diversos agentes de acilación, puede hacerse reaccionar la diamina con una mezcla de éstos últimos.

Los nuevos colorantes pueden emplearse de la manera conocida como pigmentos o, en particular, para teñir y estampar las más diversas fibras, especialmente las fibras de celulosa. Se los puede transformar también, de manera conocida, en sales de leucoésteres, y en esta forma hallan empleo para teñir y estampar según los procedimientos corrientes para esta clase de colorantes. Se obtienen tinturas azules intensas, de excelente solidez a la luz, al lavado, a la ebullición con sosa, al cloro y a las gotas de agua.

Los 2,5-di-(1'-amino-4'-benzoilamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazoles son ya conocidos en concepto de colorantes de tina (véase la patente británica nº 676.699). Los nuevos diantraquinoniloxodiazoles de acuerdo con este invento, que contienen grupos acilamino heterocíclicos, son sin embargo superiores a los colorantes que contienen grupos benzoil-



3-1832

5. amino, por lo que respecta a su intensidad de colorido. Por otra parte, los colorantes de este invento constituyen también, en relación a otros colorantes de tina azules ya conocidos, no resistentes al cloro ni al clorito, un valioso complemento tanto hacia el lavado verdoso como hacia el lado rojizo, según la índole del componente de acilación que se utilice.

10. Los nuevos colorantes se distinguen además, respecto a los derivados de dibenzoilo, por el hecho de ser más sólidos en la reprecipitación a partir de ácido sulfúrico. La reprecipitación a partir de ácido sulfúrico es una medida corriente con los colorantes de tina para convertir el colorante bruto a una forma de dispersión fina.

15. Los colorantes de este invento que presentan radicales acílicos diferentes se distinguen en general, respecto a los productos acilados de modo semejante, por mayor intensidad de colorido.

20. 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.

EJEMPLO 1.

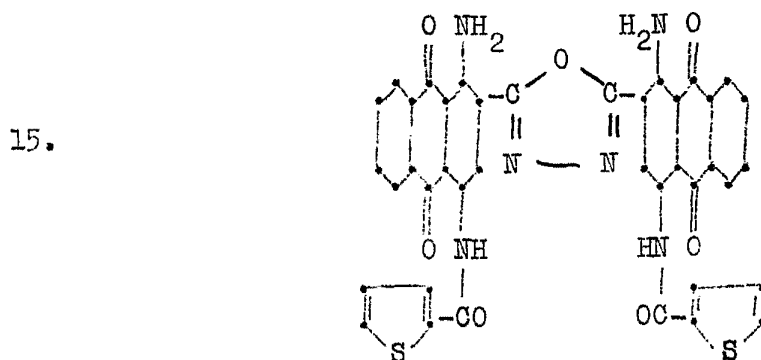
25. 2,8 partes de ácido tiofen-2-carboxílico se calientan a 100° y agitando en 150 volúmenes de nitrobenzono seco, junto con 7,1 partes de cloruro de tionilo, y luego se mantiene la solución, de color amarillo claro, a 100-110° durante



301832

una hora. Se destila el cloruro de tionilo excedente junto con un poco de nitrobencono, en vacío, y luego se introducen a 100° 5,4 partes de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol y se calienta durante 2 horas a 140-145° y durante 5. 3 horas más a 160-165°. Se filtra por succión, a 120°, el producto que ha cristalizado en agujetas finas, se le lava con nitrobencono caliente, luego con benceno y por último con alcohol y acetona y se le seca en vacío. El nuevo colorante de tina así obtenido corresponde a la fórmula

10.



Empleándolo según el procedimiento tintórico que se ha indicado, se obtienen con este colorante tinturas azules de excelentes propiedades de solidez.

25. Si en lugar del cloruro de ácido tiofen-2-carboxílico se emplea el dicloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico,



301832

sintetizado a base de 4,14 partes de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico con cloruro de tionilo, y se acila durante 20 horas a temperatura de 80 a 90° y durante 10 horas a temperatura de 140 a 145°, se obtiene un colorante fácil de tinar, de matiz 5. semejante y propiedades de solidez igualmente excelentes.

EJEMPLO 2.

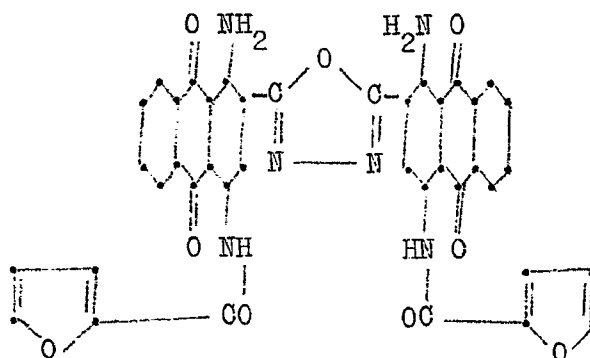
Se introducen en 150 volúmenes de nitrobenceno 2,5 partes de ácido furan-2-carboxílico y, después de añadir 7,1 10. partes de cloruro de tionilo, se calienta agitando a temperatura de 100 a 110°, durante una hora. Luego se destila de la solución límpida el cloruro de tionilo excedente, en vacío y a temperatura de 100 a 110°. A continuación se añaden 5,4 partes de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxdiazol 15. y se calienta durante 3 y 1/2 horas a temperatura de 140 a 145°. Se separa por succión, a 100°, el colorante que ha cristalizado en agujetas azules, se le lava con nitrobenceno caliente, luego con benceno y por último con acetona y se le seca en vacío a temperatura de 80 a 90°.

20. El nuevo colorante de tina así obtenido corresponde a la fórmula



832

5.



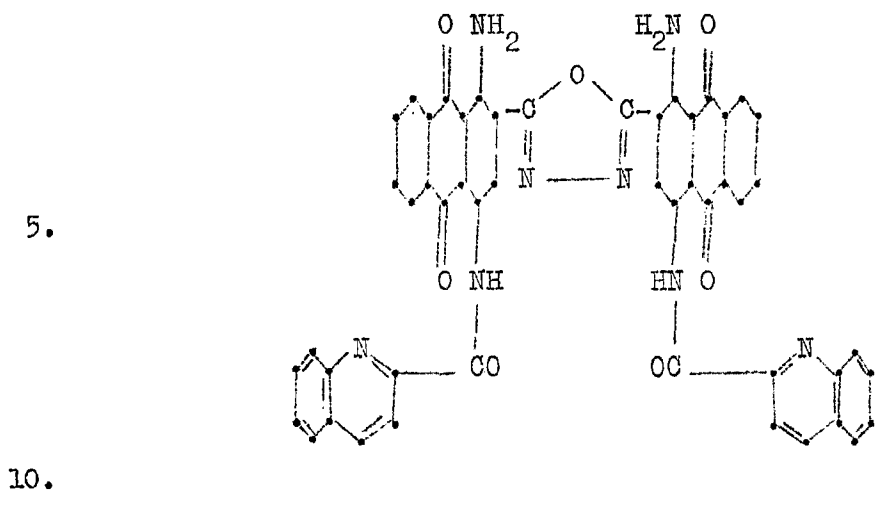
10. Empleado según el procedimiento tintóreo que se ha indicado, se obtienen con este colorante tinturas azules rojizas, de excelentes propiedades de solidez.

EJEMPLO 3.

15. 7 partes de ácido quinolin-2-carboxílico se calientan a 110° y agitando en 100 volúmenes de nitrobenoeno seco, junto con 9,6 partes de cloruro de tionilo y 0,3 partes de dimetilformamida, y se mantiene todo ello durante 1 hora a temperatura de 110 a 115°. Luego se destila en vacío el cloruro de
20. tionilo excedente junto con un poco de nitrobenoeno. A continuación se añaden a 110°, 5,4 partes de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol y se calienta la mezcla durante 4 horas a temperatura de 120 a 125° y durante 3 horas a temperatura de 140 a 145°. Se aísla por filtración el producto
25. que ha cristalizado en agujetas finas, se le lava con benceno y con alcohol y se le seca en vacío. El nuevo colorante de tina así obtenido corresponde a la fórmula



332



Empleado según la prescripción títorea, se obtienen con este colorante tinturas azules rojizas, de excelente propiedades de solidez.

15. EJEMPLO . 4.

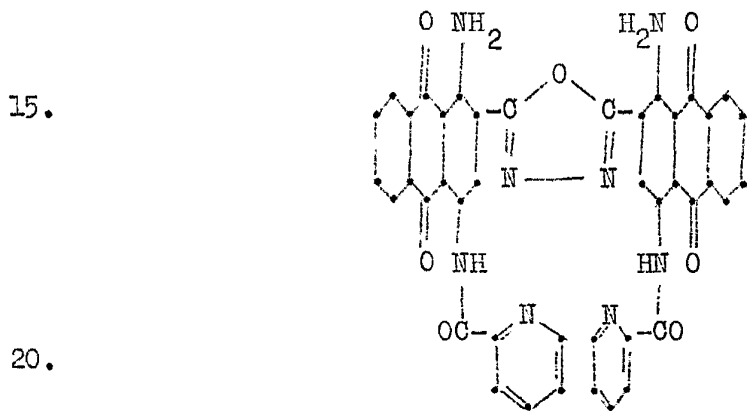
20. 5,42 partes de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol se muelen durante 3 a 4 horas en 100 volúmenes de nitrobencono seco, en un molino de bolas, se transforman en el recipiente reaccional con 100 volúmenes de nitrobencono seco y se calientan a temperatura de 60 a 70°, agitando. Luego se añade una solución de 5,66 partes de cloruro de ácido piridin-2-carboxílico en 50 volúmenes de nitrobencono (hecha a base de 4,92 partes de ácido piridin-2-carboxílico en 50 volúmenes de nitrobencono anhidro y 9,5 partes de clo

25.



372 832

- ruro de tionilo, que se calientan durante 2 horas a 120° y con adición de algunas gotas de piridina; al final de la reacción se evapora en vacío el exceso de cloruro de tionilo; no se aísla el cloruro de ácido, sino que la solución en nitrobenceno
5. se emplea directamente para la acilación), se agregan algunas gotas de dimetilformamida de 140 a 145°. Para aislar el colorante se succiona en caliente, se lava a fondo con nitrobenceno, luego con benceno y por último con alcohol y se seca en vacío y a 60° el polvo negro azulado.
10. El colorante así obtenido, de la fórmula



- tiñe el algodón y la celulosa regenerada, por los procedimientos conocidos de tinte en tina, con tonos azules rojizos, de
25. muy buenas propiedades de solidez.



3 832

Si en lugar del ácido piridin-2-carboxílico se emplea como agente de acilación ácido piridin-3-carboxílico, se obtiene un colorante de propiedades semejantes.

- 1,5 partes de este colorante se incorporan a temperatura ambiente en 30 partes de ácido sulfúrico al 96% y se agitan durante 3 horas a temperatura ambiente. Se vierte sobre 500 partes de una mezcla de hielo y agua la solución originada, se aísla por succión el colorante precipitado, se le lava hasta neutralidad con agua y se le seca en vacío a temperatura de 50 a 60°.

- El cromatograma de papel muestra que el colorante no se ha alterado a causa de la reprecipitación a partir de ácido sulfúrico. El compuesto dibenzóílico correspondiente se hidroliza hasta el 95%, convirtiéndose en el 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol, al ser reprecipitado a partir de ácido sulfúrico.

EJEMPLO 5.

- 5,42 partes de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol se muelen durante 2 horas en un molino de bolas con 100 volúmenes de nitrobenceno seco. Luego se transforman en el recipiente de la reacción con 100 volúmenes de nitrobenceno seco y se añade una solución de 4,98 partes de cloruro de ácido 1-fenil-1,2,3-triazol-4-carboxílico en 50 volúmenes de nitrobenceno (la síntesis del cloruro de ácido se rea-



301832

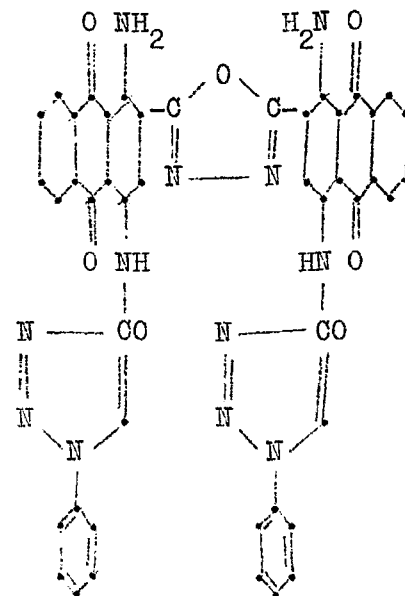
liza tal como se ha descrito en el ejemplo 4, pero .agitando durante 1 hora a temperatura de 70 a 80° y durante 1 hora a 100°) Agitando, se calienta a temperatura de 140 a 145° la mezcla reaccional durante 3 horas y se la deja 18 horas a dicha temperatura. La elaboración final del colorante se efectúa de la manera que se ha descrito en el ejemplo 4.

El colorante obtenido de este modo, de la fórmula

10.

15.

20.



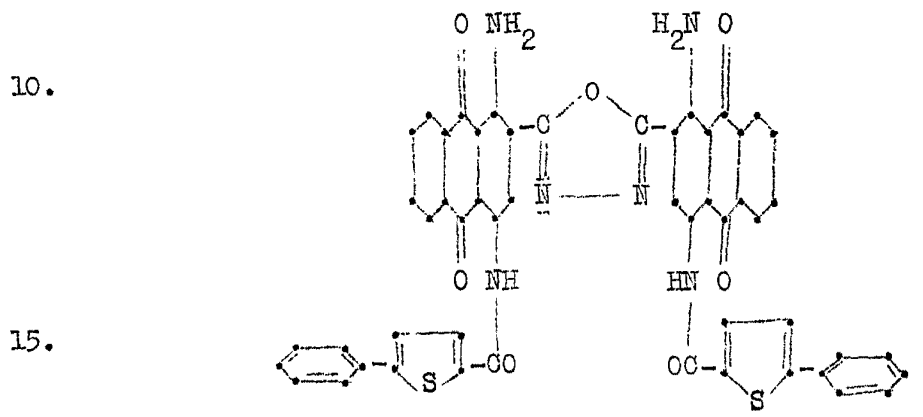
tiñe el algodón con tonos azules rojizos, de excelentes propiedades de solidez.



222

EJEMPLO 6.

Por el método que se ha expuesto en el ejemplo 5, se hacen reaccionar 5,42 partes de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol con 5,34 partes de cloruro de 5. ácido 2-fenil-tiofen-5-carboxílico, lo que da el colorante de la fórmula



20. el cual tinte el algodón y la celulosa regenerada con matices azules verdosos, de muy buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 7.

25. 2,71 partes de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol se muelen en un molino de bolas, durante 4 horas, con 50 volúmenes de nitrobenzono seco, se transforman en el recipiente de la reacción con 60 volúmenes de nitro-



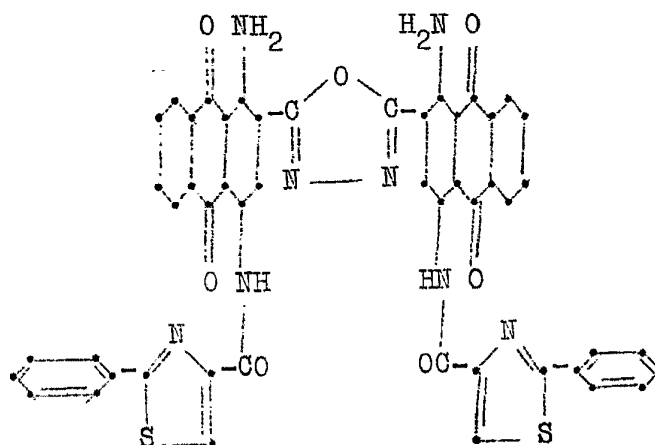
832

benceno y se añade una solución de 2,7 partes de cloruro de ácido 2-feniltiazol-4-carboxílico (preparado por el método indicado en el ejemplo 5, en 30 volúmenes de nitrobenceno). Después de añadir algunas gotas de dimetilformamida, se calienta durante 1/2 hora a temperatura de 120 a 125° y se agita durante 18 horas a dicha temperatura. Se succiona en caliente el colorante, se le lava a fondo con nitrobenceno, con benceno y con etanol y se le seca en vacío a 60°. El colorante, de la fórmula

10.

15.

20.



tiñe el algodón y la celulosa regenerada con matices azules de muy buenas propiedades de solidez.



1904

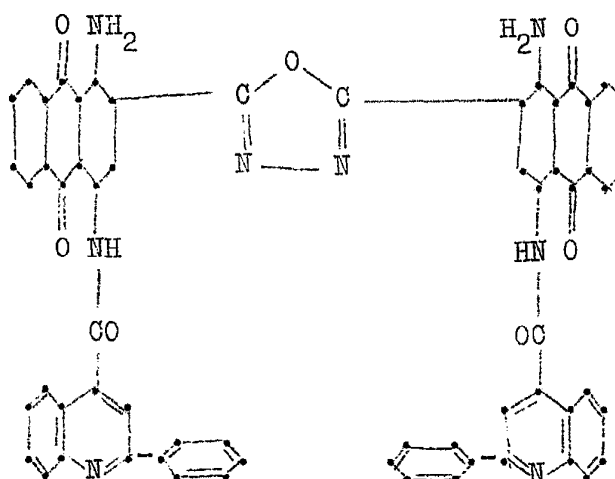
301832

EJEMPLO 8.

- 5,42 partes de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraqui-
nonil)-1,3,4-oxodiazol se muelen en un molino de bolas, duran-
te 4 horas, con 120 volúmenes de nitrobeno seco, se trans-
5. forman en el recipiente de la reacción con 120 volúmenes de
nitrobeno y se añade una solución de 10,7 partes de cloruro
de ácido 2-fenil-quinolin-4-carboxílico (preparado por el mé-
todo indicado en el ejemplo 4) en 80 volúmenes de nitrobeno.
Después de añadir unas gotas de dimetilformamida, se calienta
10. a temperatura de 120 a 125° y se agita durante 4 horas a esta
temperatura. A continuación se aumenta la temperatura hasta 140-
145° y se la mantiene así durante 18 horas. Después se succio-
na en caliente la mezcla reaccional, se lava a fondo con nitro-
beno, luego con benceno y por último con alcohol el coloran-
15. te reunido sobre el filtro y se seca el producto en vacío a 60°.

El colorante así preparado, de la fórmula

20.



25.



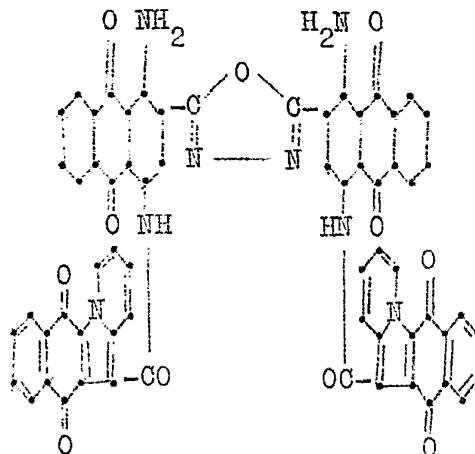
301832

tifie el algodón y las fibras de celulosa regenerada con matices azules intensos, de buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 9.

5. 2,71 partes de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol se muelen en un molino de bolas, durante 5 horas, con 50 volúmenes de nitrobenceno seco, se añaden con 60 volúmenes de nitrobenceno seco a la solución de cloruro recién preparado de ácido 2,3-ftaloil-pirrocolin-1-carboxílico (sintetizado a base de 5,82 partes de ácido 2,3-ftaloil-pirrocolin-1-carboxílico en 50 volúmenes de nitrobenceno y 4,76 partes de cloruro de tionilo, a 120°; terminada la reacción, se elimina de la mezcla reaccional, mediante destilación, el cloruro de tionilo sobrante), se agregan algunas gotas de dimetil-
10. formamida y se agita la mezcla reaccional durante 38 horas a temperatura de 130 a 135°. De la masa reaccional caliente se aísla por filtración el colorante, se lava éste con nitrobenceno, luego con benceno y por último con etanol y se le seca en vacío a 60°. El colorante así obtenido, de la fórmula

20.



25.

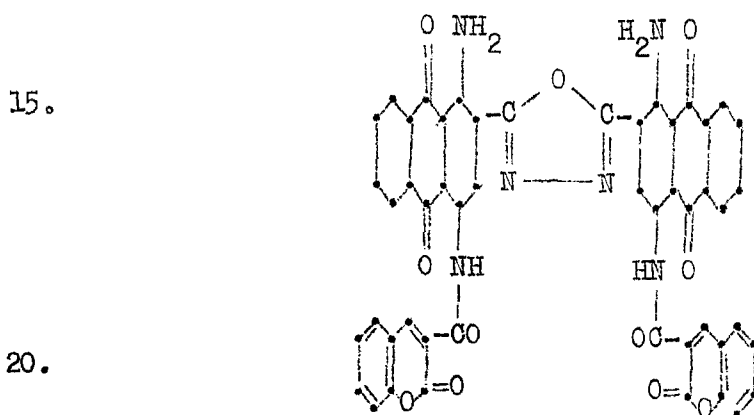


301832

tíñe el algodón y la celulosa regenerada con matices azules muy rojizos, de excelente solidez al lavado, a la ebullición con sosa y a la luz.

5. EJEMPLO 10.

Si se acila a temperatura de 90 a 100°, durante 20 horas, 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol con la cantidad correspondiente de cloruro de ácido cumarín-3-carboxílico en nitrobenceno, se obtiene el colorante 10. de la fórmula



que tíñe el algodón y la celulosa regenerada con matices azules verdosos.

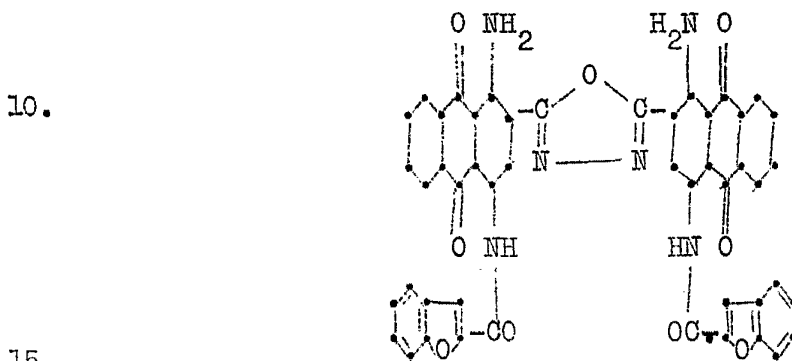
25.



301832

EJEMPLO 11.

Si se emplea para la acilación la cantidad correspondiente de cloruro de ácido cumarón-2-carboxílico (condiciones de la reacción: 20 horas a temperatura de 80 a 90°, y 23 horas a temperatura de 100 a 110°), se obtiene el colorante de la fórmula



el cual tiñe el algodón y la celulosa regenerada con tonos azules vivos, de excelentes propiedades de solidez y sobre todo muy buena solidez a la luz.

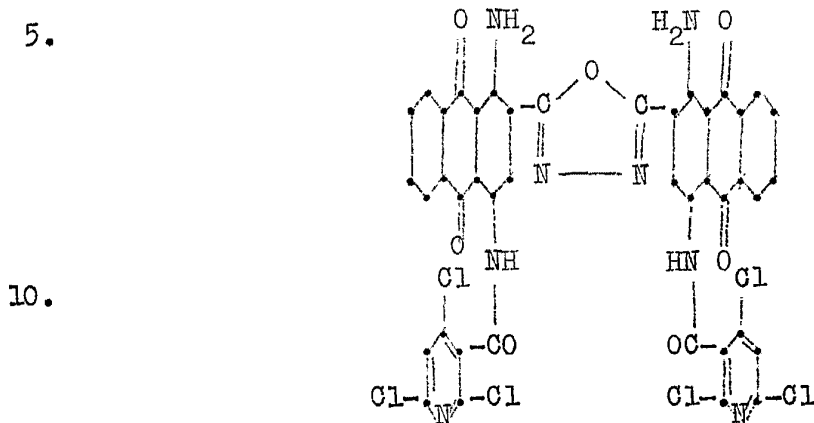
EJEMPLO 12.

Si para la acilación por el método indicado en el ejemplo 4 se emplea, en lugar de cloruro de ácido piridin-2-carboxílico, el cloruro de ácido 2,4,6-tricloro-piridin-3-car-



301832

boxílico, se obtiene el colorante de la fórmula

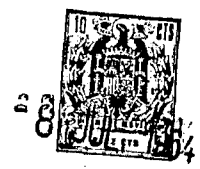


que tiñe el algodón y la celulosa regenerada con tonalidades violadas.

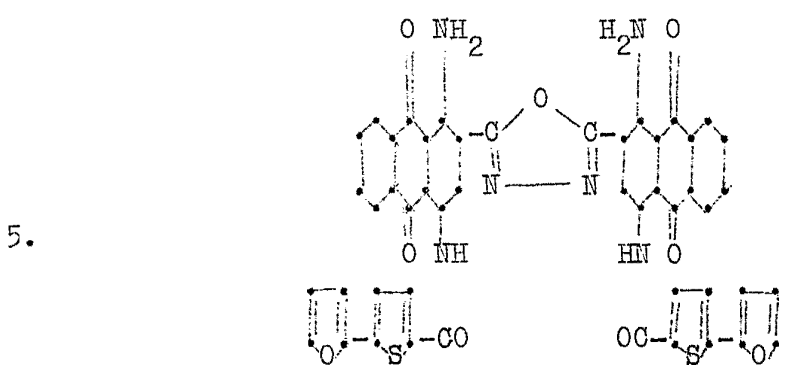
EJEMPLO 13.

20. Si se acila 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol en nitrobenceno con cloruro de ácido 2-alfa-furil-tiofen-5-carboxílico durante .18 horas a temperatura de 90 a 95°, durante 21 horas a temperatura de 100 a 105° y durante .8 horas a temperatura de 120 a 125°, se obtiene el colorante de tina de la fórmula

25.



301832



10. que tiñe el algodón y la celulosa regenerada con tonos azules verdosos, de buenas propiedades de solidez.

Se obtiene un colorante que tiñe con matiz todavía algo más verdoso y que tiene solidez a la luz, si, en lugar del cloruro de ácido 2-alfa-furil-tiofen-5-carboxílico,

15. se emplea para la acilación la correspondiente cantidad de cloruro de ácido 2-alfa-tienil-tiofen-5-carboxílico, de la fórmula



La acilación se realiza en nitrobenzeno, durante 18 horas y a temperatura de 90 a 95°.

25.



1904

3 832

EJEMPLO 14.

Acilando 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-
1,3,4-oxodiazol con el cloruro de ácido de la fórmula

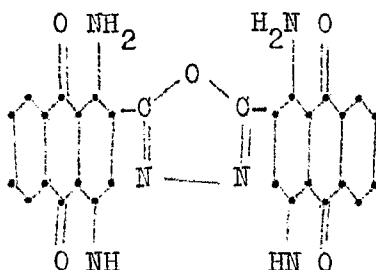
5.



10.

en nitrobenceno, a temperatura de 120 a 125° y durante 25 ho-
ras, se obtiene, en rendimiento del 95%, el colorante de la
fórmula

15.



20.



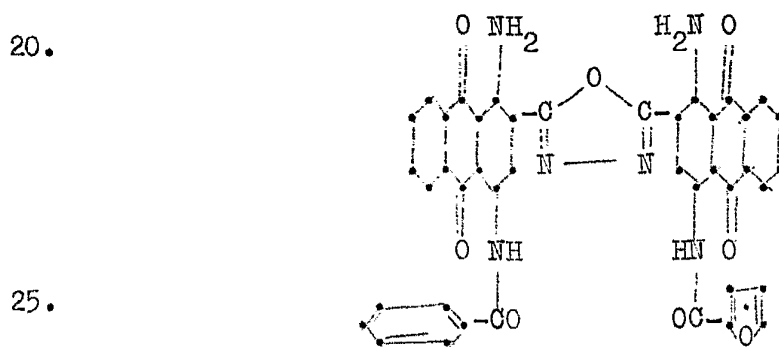
25. Este colorante de tina tiñe el algodón y la celulosa regenera-
da con tonos azules verdosos, de excelente solidez al lavado, a
la ebullición con sosa, al hipoclorito y a la luz.

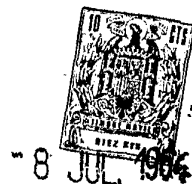


301832

EJEMPLO 15.

En un molino de bolas se muelen durante 4 a 5 horas 2,71 partes de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol con 50 volúmenes de nitrobencono anhidro. Se transforma la suspensión con 50 volúmenes de nitrobencono seco en el recipiente reaccional, se añaden 0,74 partes de cloruro de benzoílo y se agita la mezcla reaccional durante 3 horas a temperatura de 60 a 65°, durante 4 horas a temperatura de 80 a 85°, durante 8 horas a 100°, durante 8 horas a temperatura de 120 a 125° y durante 8 horas a temperatura de 140 a 145°. Luego se enfría despacio hasta 120° y se añade el cloruro de ácido furan-2-carboxílico hecho a base de 1,12 partes de ácido furan-2-carboxílico y cloruro de tionilo en nitrobencono. Se agita durante 2 horas a temperatura de 120 a 125° y durante 9 horas a temperatura de 140 a 145°, se separa por succión en caliente, se lava consecutivamente con nitrobencono, con benceno y con alcohol y se seca en vacío a temperatura de 50 a 60°. El colorante así obtenido, de la fórmula presunta





301832

tiñe muy intensamente el algodón y las fibras de celulosa regenerada, por los métodos corrientes de tinte en tina, con matices azules brillantes, de muy buenas propiedades de solidez.

- Se obtiene el mismo resultado si se acila primera-
5. mente con cloruro de ácido furan-2-carboxílico y luego con cloruro de benzoílo.

EJEMPLO 16.

En un molino de bolas se muelen 2,71 partes de 2,5-

10. di-(1,4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol en 50 volúmenes de nitrobenzenceno seco. Luego se transforma con 50 volúmenes de nitrobenzenceno en el recipiente de la reacción y se añaden 0,71 partes de cloruro de benzoílo. Se agita durante 17 horas a temperatura de 100 a 105° y durante 4 horas a temperatura de

15. 120 a 125°; luego se enfría hasta 100° y se añade a la mezcla reaccional el cloruro de ácido hecho a base de 0,98 partes de ácido 2-carbometoxi-tiofen-5-carboxílico con cloruro de tionilo en nitrobenzenceno. Se mantiene la temperatura a 100-105° durante 19 horas y a continuación a 120-125° durante 8 horas. Por

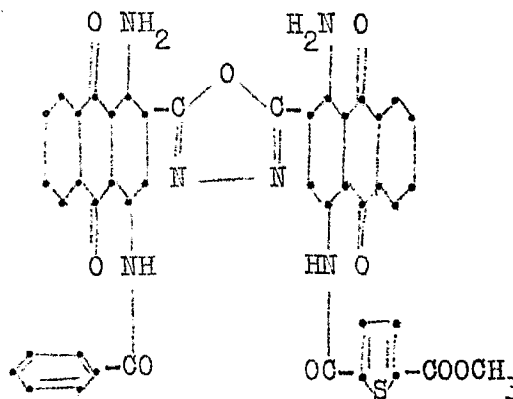
20. filtración de la mezcla reaccional caliente se aísla el colorante, se lava éste con nitrobenzenceno, con benceno y por último con alcohol y se le seca en vacío a temperatura de 50 a 60°. El análisis de azufre del colorante así obtenido, que tiene la fórmula

25.



332

5.



10.

dió el valor teórico valedero para esta fórmula. El colorante, de tinación muy fácil, tiñe el algodón y la celulosa regenerada con tonos azules verdosos intensos, de excelentes propiedades de solidez.

15.

Se obtiene el mismo colorante si se acila primeramente con cloruro de ácido 2-carbometoxi-tiofen-5-carboxílico y a continuación con cloruro de benzoílo.

Este colorante puede obtenerse también mediante acilación mixta simultánea.

20.

A la suspensión fina de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-4-oxodiazol en nitrobencono se añaden el cloruro de ácido preparado a base de 1,03 partes de ácido 2-carbometoxi-tiofen-5-carboxílico y además 0,74 partes de cloruro de benzoílo, se agita la mezcla reaccional a temperatura de 80 a

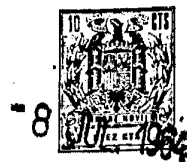
25.

90° durante 17 horas y se la acaba de elaborar tal como se indica en este ejemplo.



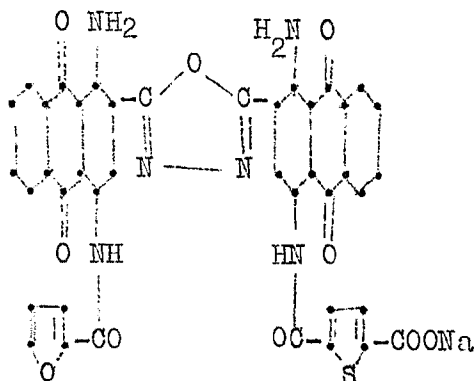
En lugar del cloruro de ácido 2-carbometoxitiofen-5-carboxílico, puede emplearse como agente de acilación el dicloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.

5. EJEMPLO 17.
- En un molino de bolas se muelen 2,71 partes de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol en 50 volúmenes de nitrobenzono seco. Luego se añaden con 30 volúmenes de nitrobenzono a la solución en nitrobenzono del cloruro de ácido hecho a base de 0,59 partes de ácido furan-2-carboxílico y cloruro de tionilo y se agita durante 10 horas a temperatura de 80 a 90° y durante 20 horas a temperatura de 100 a 105°. Seguidamente se añade a la mezcla reaccional el cloruro de ácido (disuelto en nitrobenzono) preparado a base de 1 parte de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y se agita durante 20 horas a temperatura de 120 a 125°. Succionando la mezcla reaccional caliente, se aísla el producto de la acilación, se lava éste con nitrobenzono, con benzono y con alcohol y se le seca en vacío a temperatura de 50 a 60°.
- 10.
- 15.
20. Este colorante, al que después de la tinación corresponde la fórmula



332

5.



10.

tiñe el algodón y la celulosa regenerada con tonos azules verdosos intensos, de excelentes propiedades de solidez.

15. También aquí se obtiene el mismo colorante si se acila primeramente con dicloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y a continuación con cloruro de ácido furan-2-carboxílico.

Prescripción tintórea.

20. 1 parte del colorante obtenido según el ejemplo 4 se tina a 50°, 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 madre así obtenida se añade a una solución de 6 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 30% y
25. 2 partes de hidrosulfito sódico en 2000 partes de agua. En el baño tintóreo así obtenido se tiñen 100 partes de algodón du-



3-1832

rante 1 hora, a 50°, con adición de 20 partes de cloruro sódico. A continuación se exprime el algodón, se le oxida al aire, se enjuaga, se acidifica, se vuelve a enjuagar y se enjabona en ebullición. Se obtiene una tintura azul rojiza intensa, de excelentes propiedades de solidez.

= . =



N O T A

301832

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 8536/63 del 9 de Julio de 1963, Nº 7134/64 del 1 de junio de 1964, y Nº del 5. 18 de junio de 1954, existiendo en todas ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina de la serie antraquinónica, exentos de grupos de ácido sulfónico y de haluro de ácido sulfónico, que se caracteriza 10. por acilarse 1 mol de 2,5-di-(1',4'-diamino-2'-antraquinonil)-1,3,4-oxodiazol con 2 moles de un agente donador del radical de un ácido carboxílico heterocíclico, o bien con 1 mol de un agente donador del radical de un ácido carboxílico heterocíclico y con 1 mol de un agente donador del radical de un ácido 15. carboxílico aromático.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como agentes de acilación los anhídridos, o en particular los haluros, de los ácidos carboxílicos 20. correspondientes.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por efectuarse la acilación con haluros de ácidos carboxílicos heterocíclicos en los que el grupo CO está ligado directamente al anillo heterocíclico.



301832

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la acilación se efectúa con haluros de ácidos carboxílicos heterocíclicos monocíclicos.
5. 5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por efectuarse la acilación en un disolvente inerte y a temperatura elevada.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, 10. caracterizado por efectuarse la acilación con adición de agentes combinadores de ácido.
7. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina de la serie antraquinónica.
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 29 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.
Madrid, a 8 de Julio de 1964.
20. p. a.

JAIME ISERN

P. P.