

CASE 5540/E.

317658²¹



317658

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

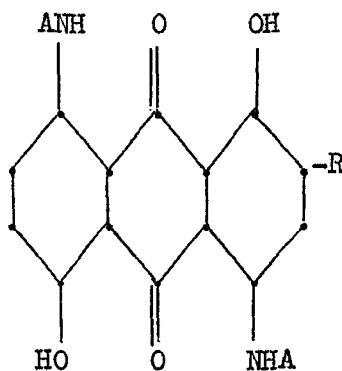
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES ANTRAQUINONICOS INSOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONYME, residente en BALE (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a valiosos colorantes antraquinónicos insolubles en agua, de la fórmula

5.



10.



317658

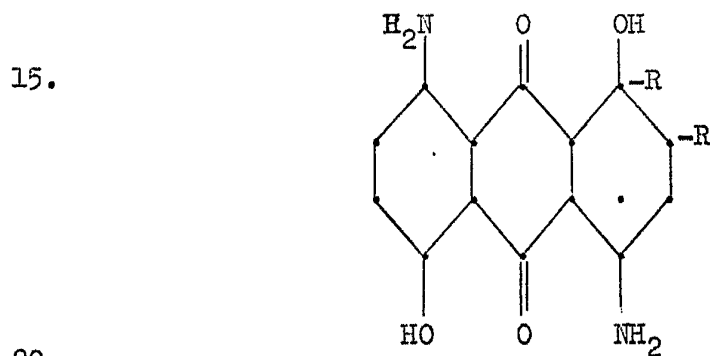
en la que

una A significa un grupo hidroxialquílico o aciloxialquílico y

5. la otra A significa un grupo hidroxialquílico o aciloxialquílico o, de preferencia, un átomo de hidrógeno, mientras que,

10. R significa un radical arílico que presenta por lo menos un grupo hidroxilo, alcoxi, fenoxi o aciloxi situado en posición orto o para respecto al radical antraquinonílico,

si se trata una dihidroxi-diaminoantraquinona de la fórmula



en la que R tiene el significado expuesto antes, con un agente hidroxialquilante y, eventualmente, se trata con medios acilantes el producto hidroxialquilado obtenido.

25. En las dihidroxi-diaminoantraquinonas, utilizables como materiales de partida, el radical arílico R significa

317658



- de preferencia un radical arílico a lo sumo bicíclico, por ejemplo un radical naftalínico, pero en particular un radical bencénico, el cual, además de los sustituyentes nombrados, puede presentar aún en todo caso átomos de halógeno o grupos alquílicos, así como otros grupos hidroxilo o alcoxi más. A título de ejemplos cabe citar los siguientes compuestos antraquinónicos:
5. - 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-hidroxifenil)-antraquinona,
 10. - 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-hidroxifenil-3'-clorofenil)-antraquinona,
- 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-metoxifenil)-antraquinona,
- 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-hidroxifenil-3'-metilfenil)-antraquinona,
 15. - 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-hidroxifenil-2'-metilfenil)-antraquinona,
- 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(2'-hidroxifenil-5'-metilfenil)-antraquinona,
- 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(2'-hidroxifenil-5'-etilfenil)-antraquinona,
 20. - 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-hidroxifenil-3'-amilfenil)-antraquinona,
- 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(2'-hidroxifenil-5'-amilfenil)-antraquinona,
 25. - 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(2'-hidroxifenil-5'-octilfenil)-



317658

- antraquinona,
- 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(2'-hidroxi-5'-ciclohexil-fenil)-antraquinona,
 - 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-hidroxi-3'-fenil-fenil)-antraquinona,
- 5.
- 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(2'-hidroxi-5'-fenil-fenil)-antraquinona,
 - 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-hidroxi-3',5'-dimetil-fenil)-antraquinona,
- 10.
- 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(3',4'-dimetoxi-fenil)-antraquinona,
 - 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(2',5'-dimetoxi-fenil)-antraquinona,
 - 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-benciloxi)-fenil-antraquinona,
- 15.
- 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-hidroxi-3'-metoxi-fenil)-antraquinona,
 - 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(3',4'-dihidroxi-fenil)-antraquinona,
- 20.
- 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(2',4'-dihidroxi-fenil)-antraquinona,
 - 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(2',5'-dihidroxi-fenil)-antraquinona,
 - 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(2',4',6'-trihidroxi-fenil)-antraquinona,
- 25.
- 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-fenoxi-fenil)-antraquinona,



317658

- 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(2'-hidroxinaftil-1')-antraquinona,
- 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-hidroxinaftil-1')-antraquinona,

5. Estos compuestos pueden obtenerse por aducción del hidroxi- o alcoxi-bencenos a los ésteres de ácido bórico del ácido 1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantraquinon-2,6-disulfónico disueltos en ácido sulfúrico concentrado, según la patente alemana 445.269, ebullición del producto de la aducción en solución ácidoacuosa o calentamiento en solución alcalina
10. a temperatura de 20 a 60°C, con lo que se desprende un grupo de ácido sulfónico, según la patente alemana 446.563, y disociación reductiva del grupo de ácido sulfónico todavía existente.
15. El tratamiento de las 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-antraquinonas con agentes hidroxialquilantes se efectúa preferentemente por calentamiento con el éster de ácido clorofórmico del alcohol halogenado correspondiente, a ser posible en presencia de un agente aceptor de ácido, por ejemplo un carbonato o acetato alcalino. Se emplean de preferencia ésteres de ácido clorofórmico de alfa,beta- o alfa,gamma-halogenalcoholes alifáticos inferiores, por ejemplo de la etilenclorohidrina, del 1-cloro-2-hidroxiopropano, del 2-cloro-3-hidroxiopropano, del 1-cloro-3-hidroxiopropano, del 1-cloro-2-hidroxiбутано o del 3-cloro-4-hidroxiбутано. Se
- 20.
- 25.

317658

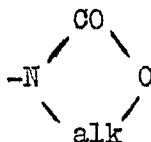


165

usan de conveniencia 2 a 6 moles, y preferentemente 3 a 5 moles, del éster de ácido cloroformico por 1 mol de la dihidroxidiaminoantraquinona. Con esta proporción cuantitativa se introduce por término medio un grupo hidroxialquílico.

5. La reacción de la dihidroxidiaminoantraquinona con el éster de ácido cloroformico se lleva a cabo por el procedimiento descrito en "chemical Abstracts" 51 7018 (1957), en un disolvente orgánico de punto de ebullición elevado, por ejemplo en clorobenceno, nitrobenzeno o piridina. Se supone que en esta reacción reacciona por lo menos un grupo amínico de la dihidroxidiaminoantraquinona, con disociación de 2 moles de haluro de hidrógeno, con el éster cloroalquílico de ácido cloroformico, formándose un anillo heterocíclico de la fórmula
- 10.

15.



20.

Calentando el producto intermedio así obtenido con una solución acuosa de hidróxido alcalino, se hidroliza el anillo y, con disociación de anhídrido carbónico, se forma la correspondiente hidroxialquilaminoantraquinona. Las dihidroxidiaminoantraquinonas hidroxialquiladas así obtenibles constituyen colorantes valiosos, que tiñen las fibras de poli-

25.



317058

éster con tonos azules puros de buena solidez a la luz y a la sublimación.

- Se llega a colorantes sumamente valiosos si se tratan las dihidroxidiaminoantraquinonas hidroxialquiladas con antes acilantes. En concepto de agentes acilantes cabe citar, a título de ejemplos, los ácidos grasos inferiores, como el ácido fórmico, el ácido acético o el ácido propiónico; y en particular los haluros y anhídridos de los ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, de la serie de los ácidos carboxílicos alifáticos merecen mención, en primer lugar, los cloruros o anhídridos de los ácidos monocarboxílicos que contienen 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo del ácido acético, del ácido propiónico, del ácido butírico, del ácido valeriánico, del ácido caprónico o del ácido caprílico; o de los ácidos carboxílicos insaturados, como por ejemplo, del ácido acrílico o crotónico o del ácido cinámico, o de los ácidos carboxílicos alifáticos sustituidos, como por ejemplo del ácido cloroacético, del ácido gamma-clorobutírico, del ácido metoxiacético, del ácido fenilacético o del ácido cianoacético. De la serie de los haluros de ácidos carboxílicos cicloalifáticos cabe citar el cloruro del ácido hexahidrobenczoico; y de la serie de los haluros de ácidos carboxílicos aromáticos, el cloruro de benzóilo y sus productos de sustitución. Por último, pueden mencionarse también, como agentes de acilación, los ésteres
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

317658



alquílicos de ácidos clorocarbónicos o los isocianatos de fenilo.

- De conveniencia se emplean de 1 a 3 moles, y preferentemente alrededor de 2 moles, del agente de acilación por 1 mol de la dihidroxidiaminoantraquinona, cuando la molécula inicial contiene en total 3 grupos hidroxilo. Si existen más grupos hidroxilo, puede aplicarse una cantidad mayor de agente acilante. La reacción puede efectuarse por métodos ya conocidos, por ejemplo en un disolvente orgánico inerte, como la acetona, el nitrobenzeno o el clorobenceno, o en una base terciaria, como la piridina o la dimetilánilina, o en una mezcla de uno de los disolventes inertes citados y una base terciaria. La reacción se desarrolla con ventaja a temperatura mediana.
5. La elaboración del producto de acilación obtenido se efectúa convenientemente por eliminación total o parcial del disolvente mediante destilación directa y dilución con agua del residuo de la destilación, o eliminando el disolvente mediante destilación con vapor de agua. El colorante precipitado puede prepararse por filtración.
10. Los nuevos productos acilados que se obtienen según este procedimiento tienen excelentes poder de fijación a las fibras de poliéster, en particular a las fibras de tereftalato de polietileno, y tienen éstas con
- 15.
- 20.
- 25.

377658



tonos puros, azules hasta azul verdosos, de extraordinaria solidez a la luz y a la sublimación. Los nuevos colorantes presentan además buena reserva para el algodón.

Para teñir, los nuevos colorantes se emplean

5. convenientemente en forma finamente dividida y se tiñen con adición de agentes dispersantes, como jabón, lejía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos, o una combinación de diversos agentes humectantes y dispersantes. Por lo general es conveniente convertir los colorantes,
10. antes de la tinción, en un preparado tintóreo que contenga un agente dispersante y un colorante finamente dividido, en tal forma que al diluir con agua el preparado de colorante de origine una dispersión fina. Tales preparados colorantes pueden obtenerse de manera conocida,
15. por ejemplo mediante reprecipitación del colorante en ácido sulfúrico y molienda con lejía residual sulfítica de la suspensión así obtenida, y eventualmente también mediante molienda del colorante, en forma seca o húmeda, en dispositivos molturadores de gran eficacia, con o sin
20. adición de dispersantes durante la operación de molienda.

Los nuevos colorantes, gracias a su solidez a los álcalis, se prestan particularmente para teñir por el procedimiento, llamado de termofijación", según el cual el género que se ha de teñir se impregna, de preferencia a temperaturas de 60°C a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante que contiene de conveniencia

25.

317058



1 a 50% de urea y un espesante, en particular alginato sódico y se exprime como de ordinario. Es conveniente exprimer de modo que el género impregnado retenga del 50 al 100% de su peso inicial en líquido tintóreo.

5. Para la fijación del colorante, el género así impregnado, a ser posible después de secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente, se calienta a temperaturas superiores a 100°C , por ejemplo de 180 a 220°C .
10. Particular interés tiene el procedimiento de termofijación que cabe de exponerse para la tinción de tejidos mixtos de fibras de poliéster y fibras de celulosa, en particular de algodón. En este caso el líquido de impregnación contiene, además de los colorantes del invento, colorantes aptos para teñir el algodón, en particular colorantes de tina o colorantes reactivos, es decir, colorantes fijables a las fibras de celulosa, con formación de un enlace químico, o sea por ejemplo colorantes que contienen un radical clorotriacínico o clorodiacínico. En este último caso resulta conveniente añadir a la solución de fulardeo un agente aceptor de ácido, por ejemplo un carbonato o fosfato alcalino, borato o perborato alcalino o sus mezclas. Cuando se emplean colorantes de tina, se necesita, después del tratamiento térmico del tejido fulardeado, un tratamiento con una solución
- 15.
- 20.
- 25.



317658

acuosa alcalina de un agente reductor de los usuales en la tintorería de tina.

Las tinturas obtenidas se someten de conveniencia a un tratamiento ulterior, por ejemplo mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

5.

En lugar de aplicarse por impregnación, los colorantes pueden aplicarse también por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una pasta de estampar que, además de los coadyuvantes usuales en la estampación, como agentes humectantes y espesantes, contenga el colorante finamente disperso, eventualmente en mezcla con uno de los colorantes para algodón citados antes y eventualmente también en presencia de urea y/o de un agente aceptor de ácido.

10.

15.

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.

20.

E J E M P L O 1.

25.

Con agitación y ebullición, se disuelven en reflujo 0,9 partes de 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-hidroxi)-fenilanttraquinona con 200 volúmenes de nitrobenceno. Después del enfriamiento hasta 100°, se



317658

- añaden a gotas 3,5 partes de carbonato sódico anhidro y 5,15 partes de éster cloroetílico de ácido clorofórmico. Luego se agita esta mezcla una hora a 100° y seguidamente 20 horas a temperatura de 140 a 150°. Se somete toda la
5. mezcla a destilación con vapor de agua, se filtra y se seca. Las 14,9 partes obtenidas se disuelven en 670 volúmenes de solución de hidróxido potásico al 20% y se calienta la solución a temperatura de 107 a 109°, agitando. Al
10. cabo de 4 horas, se diluye la mezcla con agua y se la acidifica. Se obtienen 10 partes de un colorante verdiazul, que tiñe las fibras de tereftalato de polietileno. en dispersión acuosa, con tonos azules puros, de buena solidez a la luz y a la sublimación.
15. 5 partes del producto obtenido según el párrafo anterior se disuelven en 100 volúmenes de piridina y, sacudiendo, se instilan 2,24 volúmenes de anhídrido acético, Se hierve durante 15 minutos en reflujo, se diluye con un poco de agua, se expulsa la piridina con vapor de agua y se filtra. La torta prensada que se obtiene se
20. lava y se seca. De este modo resultan 5,30 partes de un polvo colorante que tiñe las fibras de poliéster con tonos azules. La tintura es sólida a la luz y a la sublimación y tiene buena reserva para la lana y particularmente para el algodón.
25. PRESCRIPCIÓN TINTOREA:



317658

1 parte del colorante obtenido según el párrafo segundo se muele en húmedo con 2 partes de una solución acuosa al 50% de lejía residual de celulosa sulfítica y se seca.

5. Este preparado colorante se agita con 40 partes de una solución acuosa al 10% de un producto de condensación de alcohol octadecílico y 20 moles de óxido de etileno y se añaden 4 partes de una solución de ácido acético al 40%. Diluyendo con agua, se prepara con éllo un baño tintóreo de 4000 partes.

10. En este baño se introducen, a 50°, 100 partes de un tejido fibroso de poliéster, limpio, se aumenta la temperatura en media hora hasta 120-130° y se tiñe una hora en recipiente cerrado, a dicha temperatura. A continuación se enjuaga bien. Se obtiene una tintura azul pura, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

15.

E J E M P L O 2.

20. Se depositan 60 volúmenes de piridina, y agitando, se les incorporan 6 partes de 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-metoxi)-fenilanttraquinona. Se hierve esta mezcla en reflujo hasta disolución completa y luego se la enfría hasta la temperatura ambiente. A continuación se instilan, en el curso de 45 minutos, 9,15 partes

25.



317658

- de éster cloroetílico de ácido clorofórmico, lo que hace que la solución adquiriera un colorido rojo. Se calienta entonces una hora en reflujo, a punto de ebullición y seguidamente se añaden a gotas 300 volúmenes de solución
5. al 20% de hidróxido sódico. A continuación se agita en reflujo 4 horas más, se expulsa la piridina por medio de vapor de agua, se añaden 200 partes de agua y luego se hierve durante 20 minutos más y se filtra en caliente. El producto así obtenido se lava sobre el filtro de succión
10. y luego se seca. El rendimiento es de 6 partes. El colorante tiñe las fibras de tereftalato de polietileno, en dispersión acuosa, con tonos azules puros, de buena solidez a la luz y a la sublimación.
- 5 partes del producto obtenido según el párrafo anterior se disuelven en 100 volúmenes de piridina
15. y, con sacudimiento, se instilan 2,24 volúmenes de anhídrido de ácido acético. Se hierve en reflujo durante 15 minutos, se diluye con un poco de agua, se expulsa la piridina con vapor de agua y se filtra. La torta prensada
20. que se obtiene se lava y se seca. Resultan de este modo 5,34 partes de un polvo colorante, que tiñe las fibras de poliéster con tonos azules. La tintura es sólida a la luz y a la sublimación y tiene buena reserva para la lana y en particular para el algodón.
25. Se llega al mismo producto si se hierve el

317658



colorante inicial en 100 volúmenes de ácido acético glacial,

Si en el párrafo primero se emplea, en vez del éster cloroetílico de ácido clorofórmico, la misma cantidad de éster cloropropílico de ácido clorofórmico, se obtiene un colorante de propiedades semejantes.

5.

E J E M P L O 3.

Se disuelven en 100 volúmenes de piridina

10.

5 partes del producto obtenido según el párrafo primero del ejemplo 2, se añaden, con sacudimiento, 5,4 partes de anhídrido de ácido benzoico y a continuación se hierve en reflujo durante 15 minutos. Luego se diluye con un poco de agua y se destila la piridina con vapor de agua.

15.

Se filtra el producto, se le lava y se le seca. El rendimiento es de 5,2 partes. Este colorante tiñe las fibras de poliéster con tonos azules.

E J E M P L O 4.

20.

A 340 volúmenes de piridina se incorporan por porciones y agitando, 20 partes de 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-metoxi)-fenil-antraquinona. En la solución obtenida se instilan, en el curso de 45 minutos, 33,4 partes, de éster beta-cloroisopropílico de ácido clorofórmico, con lo que se produce un viraje del color de azul

25.



317638

- a rojo. A continuación se calienta a 110-115° y durante una hora se agita a dicha temperatura. Luego se deja enfriar hasta 50°, se añaden a gotas 1200 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 20% y seguidamente se hierve en reflujo durante 10 horas. Después se diluye con 1200 volúmenes de agua, se expulsa la piridina con vapor de agua, se filtra, se lava con agua la torta del filtro, que contiene un poco de ácido acético diluido, y se seca, Resultan 20 partes de un colorante que tiñe las fibras de poliéster con tonos azules verdosos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 5 partes del producto obtenido según el párrafo anterior se disuelven en 100 volúmenes de piridina, se añaden a gotas y con sacudimiento 1,9 volúmenes de cloruro de butirilo y a continuación se hierve en reflujo durante 15 minutos. Se diluye la preparación con un poco de agua, se expulsa la piridina con vapor de agua y se filtra. Luego se filtra la torta prensada y se la seca. Se obtienen 5 partes de un colorante que tiñe las fibras de poliéster con tonos azules verdosos, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

E J E M P L O 5.

- 25.
- A 57,6 volúmenes de piridina destilada se incorporan, agitando, 5 partes en peso de 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-hidroxinaftil)-antraquinona. Se hierve esta mezcla en reflujo hasta la disolución completa y luego se enfría hasta la temperatura ambiente. A conti-


317658



- nuación se instilan en el curso de 40 minutos 7,6 partes de éster clorometílico de ácido clorofórmico, con lo cual la solución adquiere color rojo. Se calienta entonces en reflujo durante $1\frac{1}{2}$ horas, a punto de ebullición, y seguidamente se instilan, a unos 50°C y en el curso de 80 minutos, 253 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 20%. Luego se hierve en reflujo durante 10 horas, con lo cual el color vuelve a virar el verdiazul.
5. Se expulsa la piridina con vapor, se filtra el producto, se lava éste y se le seca. El rendimiento es de 3,2 partes. Mediante acidificación de las aguas madres, se obtienen otras 3,1 partes de colorante. Con él se consigue sobre las fibras de poliéster una tintura azulverdosa, de buena solidez a la luz y a la sublimación
10. Mediante reacción con anhídrido acético según el procedimiento indicado en el ejemplo 1, párrafo 2º, se obtiene un colorante semejante.
- 15.

E J E M P L O 6.

20. Se hacen reaccionar, según las indicaciones del ejemplo 4, 4,8 partes de 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-2-(4'-hidroxifenil)-antraquinona, en 82 volúmenes de piridina, con 8 partes en peso de la mezcla obtenible, según
25. el ejemplo 2 de la patente norteamericana 2.820.810, por

21
317658 

introducción de fosgeno en óxido de 1,2-buteno a 24-34^o, y constituida por:

80% del compuesto de la fórmula $\text{Cl}-\underset{\text{O} \text{COCl}}{\text{CH}_2} \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}} \text{CH}_2 \text{CH}_3$ y

5. 20% del compuesto de la fórmula $\text{Cl}-\text{COOCHClCH}_2\text{CH}_3$ y se hidroliza el producto de la reacción con 288 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 20%, de la manera que se ha indicado en el ejemplo 4. El colorante obtenido tiñe las fibras de poliéster con tonos azules verdosos, de excelente solidez a la sublimación y buena solidez a la luz.
- 10.

15. Mediante reacción con anhídrido acético por el procedimiento expuesto en el párrafo 2º del ejemplo 1, se obtiene un colorante que tiñe igualmente las fibras de poliéster con tonos azules verdosos, de excelente solidez a la sublimación y buena solidez a la luz.

= . =



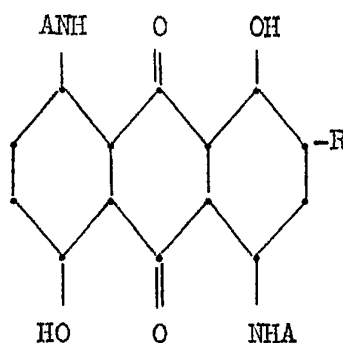
317658

N O T A

Descrito el objeto y utilidad de la presente invención, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas núms. 12293/64 del 22 Septiembre de 1.964 y núm. 11358/65 del 12 de Agosto de 1.965, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes antraquinónicos insolubles en agua, de la fórmula

10.



15.

en la que

una A significa un grupo hidroxialquílico, o de preferencia aciloxialquílico y

20.

la otra A significa un grupo hidroxialquílico o aciloxialquílico o, de preferencia, un átomo de hidrógeno, mientras que

R significa un radical arílico que presenta por lo menos un grupo hidroxilo, alcoxi, fenoxi o aciloxi

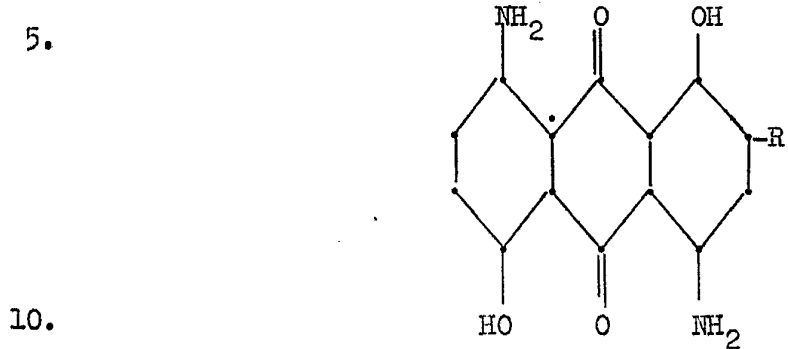
25.

situado en posición orto o para respecto al radi-



317658

cal antraquinónico,
caracterizado por tratarse una dihidroxi-diaminoantraqui-
nona de la fórmula



con un agente hidroxialquilante, y eventualmente, tratar-
se con agentes acilantes el producto hidroxialquilado ob-
tenido.

15. 2. Procedimiento como se define en la reivin-
dicación 1, caracterizado por partirse de dihidroxi-diamino-
antraquinonas de la fórmula indicada en las que R significa
un radical bencénico.

20. 3. Procedimiento como se define en las reivin-
dicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, como agen-
te hidroxialquilante, un éster beta- o gamma-cloroalquili-
co de ácido cloroformico.

25. 4. Procedimiento como se define en la reivin-



317658

dicación 3, caracterizado por emplearse de 2 a 6 moles del éster de ácido clorofórmico por 1 mol de la dihidroxidiaminoantraquinona.

5. 5. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse, como agente acilante, un anhídrido o cloruro de un ácido monocarboxílico alifático o de un ácido bencencarboxílico.
10. 6. Procedimiento para la preparación de colorantes antraquinónicos insolubles en agua.

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

15.

Madrid, a 21 SEP. 1955

CIBA, SOCIETE ANONYME.

p.a. JAIME ISERN

p. p.