

Case 5989/E

344127



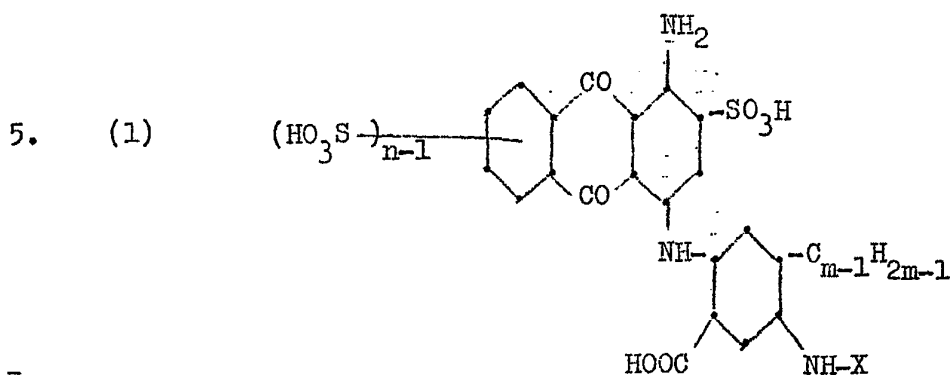
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes de la serie antraquinónica que corresponden a la fórmula general





344127

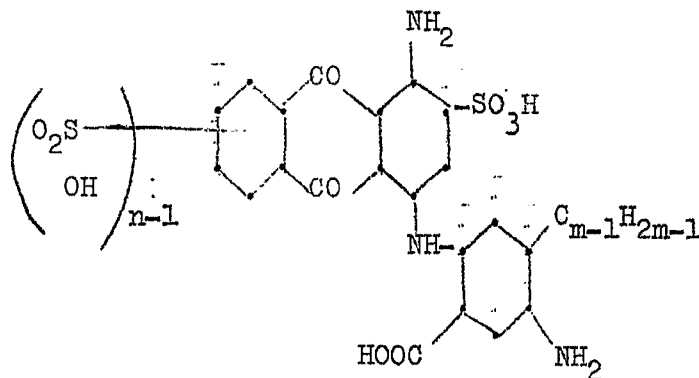
en la que

m y n significan cada uno un número entero positivo por valor de 2 a lo sumo y

X significa un radical fibrorreactivo, de preferencia un radical acílico alifático insaturado, unido por medio de un grupo -CO- al puente -NH-, por ejemplo un radical mono- o di-cloro-1,3,5-triacinílico, un radical di- o tri-cloropirimidílico o un radical de ácido dicloroquinoxalincarboxílico, de ácido dicloroftalacincarboxílico, de ácido dicloropiridazonpropiónico o de ácido 2-cloro-benzotiazol-carboxílico o, en particular, un radical mono- o di-halogenpropionílico, halogenocrotonílico, acrílico o halogenacrílico.

15. La preparación de estos colorantes se puede efectuar por acilación (condensación) o por desdoblamiento de haluro de hidrógeno. Por ejemplo, pueden condensarse colorantes antraquinónicos de la fórmula

(2)





344 127

- conformes a este invento, con agentes de acilación que, junto al puesto acilante, presentan el radical de un compuesto fibrorreactivo; por ejemplo, con haluros heterocíclicos o con haluros o anhídridos de un ácido carboxílico que presente
5. un radical acílico alifático fibrorreactivo, de preferencia insaturado. En calidad de tales agentes de acilación entran en cuenta, por ejemplo, las di- y tri-halogen-1,3,5-triacinas, como el cloruro de triclanógeno y el bromuro de triclanógeno, y los productos de monocondensación originados de ellas con
10. amoníaco, aminas, alcoholes, fenoles y mercaptanos, así como la 2-metil- o la 2-fenil-4,6-dicloro-1,3,5-triacina, la 2-metansulfonil-4-cloro-6-metilpirimidina, la 2-metansulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina, las tri- y tetra-cloropirimidinas, los haluros de un ácido dicloroquinoxalincarboxílico,
15. los cloruros de ácido dicloroftalacin-carboxílico, los cloruros de ácido dicloropiridazonpropiónico, los cloruros de ácido 2-clorobenzodiazolcarboxílico, los anhídridos, o en particular los haluros, de ácido dicloropropiónico, los haluros de ácido acrílico, el cloruro de cloroacetilo o los haluros de ácido halogenacrílico, por ejemplo el cloruro de ácido
20. alfa-bromoacrílico.

- Los colorantes antraquinónicos de partida pueden prepararse, por ejemplo, a partir de un ácido 1-amino-4-(4'-acilamino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2-sulfónico
25. (obtenido por condensación del ácido 4-acilamino-1-amino-



344127

- bencen-2-carboxílico con el ácido 4-bromo-1-aminoantraquinon-2-sulfónico o con el ácido 4-bromo-1-aminoantraquinon-2,5- -2,6-, -2,7- o -2,8-disulfónico) o de un ácido 1-amino 4-(4'-acilamino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,5-, -2,8- o en particular -2,6- -2,7-disulfónico, o respectivamente a partir de sus mezclas, por saponificación o por condensación directa del ácido 1-amino-4-bromo-antraquinon-2,5-, -2,6-, -2,7- o -2,8-disulfónico o del ácido 1-amino-4-bromo-antraquinon-2-sulfónico con el ácido 1,4-diaminobencen-2-carboxílico.
- 5.
- 10.

- La acilación (condensación), conforme a este invento, de los colorantes de partida indicados con dichos agentes de acilación que contienen un grupo acilante y un radical fibrorreactivo, se lleva a cabo convenientemente en presencia de agentes aceptores de ácido, como el acetato sódico, el hidróxido sódico o el carbonato sódico, de preferencia en medio acuoso. Es ventajoso emplear un exceso del agente de acilación utilizado y efectuar la acilación, de conveniencia, a pH entre 5 y 8.
- 15.

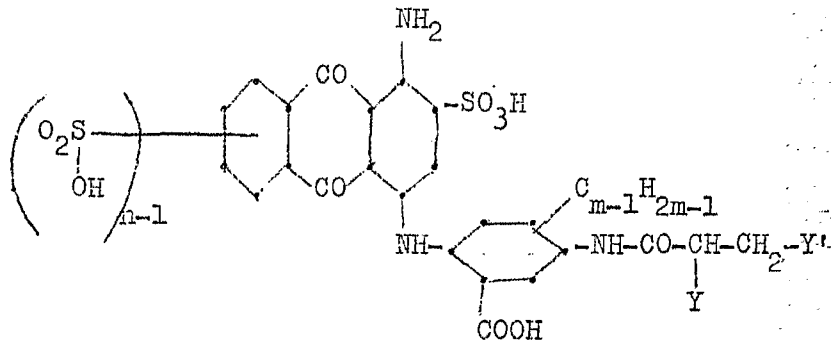
20. Según una variante del procedimiento que aquí se expone, se puede también tratar con álcali, para desdoblar haluro de hidrógeno, un colorante antraquinónico de la fórmula



344127

(3)

5.



en la que

10. m y n significan un número entero positivo por valor de 2 a lo sumo,

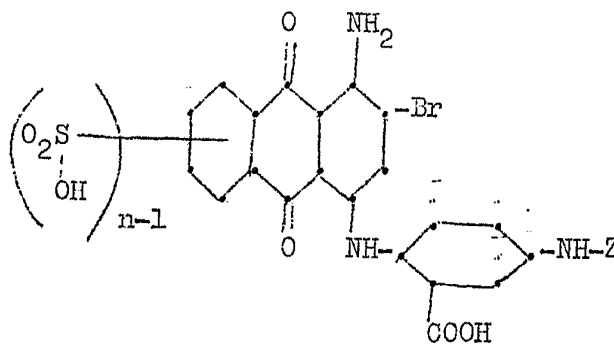
Y' significa un átomo de halógeno, (en particular, un átomo de bromo) e

Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno.

15. Según otra variante del procedimiento que aquí se expone, en un colorante de la fórmula

20.

(4)





= 6 =

344127

donde

n significa un número entero positivo por valor de 2 a lo sumo y

Z significa un radical monohalogenpropionílico o acrílico,

5.

se puede, por tratamiento según el método ordinario (por ejemplo, con sulfito sódico), reemplazar el átomo de bromo de la posición 2 por un grupo sulfónico.

10.

Los colorantes de este invento que presentan como substituyente fibrorreactivo un radical monocloro- o monobromo-1,3,5-triacínico pueden obtenerse igualmente reemplazando, por medio de amoníaco o de aminas, uno de los dos átomos de halógeno en los ácidos 2,4-dihalogen-1,3,5-triacinaminoantraquinonsulfónicos obtenidos por condensación con cloruro de triclanógeno o bromuro de triclanógeno. En calidad de aminas de esta índole entran en cuenta, por ejemplo:

15.

la metilamina,

la etilamina,

20.

la isopropilamina,

la metoxietilamina,

la metoxipropilamina,

la dimetilamina,

la dietilamina,

25.

la metilfenilamina,

la etilfenilamina,

344127



- la cloroetilamina,
las etanolaminas,
las propanolaminas,
las bencilaminas,
5. la ciclohexilamina,
la morfolina,
la piperidina,
la piperacina,
el éster de ácido aminocarbónico,
10. el éster etílico de ácido aminoacético,
el ácido aminoetansulfónico,
el ácido N-metilaminometansulfónico;
pero sobre todo las aminas aromáticas como
la anilina y la N-metilanilina,
15. las toluidinas,
las xilidinas,
las cloroanilinas,
la p- o m-aminoacetanilida,
las nitranilinas,
20. los aminofenoles,
las nitrotoluidinas,
las fenilendiaminas,
las toluilendiaminas,
la anisidina,
25. la fenetidina,



= 8 =

344127

la difonilamina,
la haftilamina,
los aminonaftenos,
las diaminonaftalinas

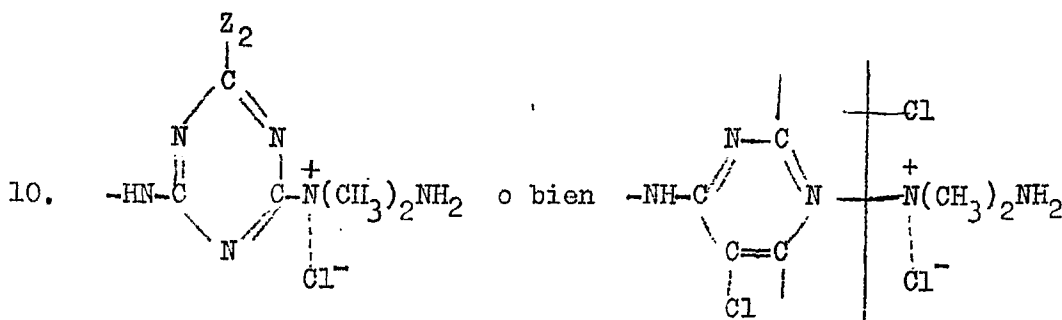
5. y en particular las anilinas que contienen grupos ácidos,
como
- el ácido sulfanílico,
el ácido metanílico,
el ácido ortanílico,
10. el ácido anilindisulfónico,
el ácido aminobenzoico,
los ácidos naftilaminomono-, -di- y -tri-sulfónicos,
el ácido aminobenzoico,
los ácidos naftilaminomono-, -di- y -tri-sulfónicos,
15. el ácido aminobenzo-sulfónico
el ácido 1-oxi-5-aminobenzoico,
los ácidos aminonaftolmono-, -di- y -tri-sulfónicos,
etc., además de compuestos coloreados, o respectivamente com-
puestos de carácter colorante, por ejemplo el ácido 4-nitro-4'-
20. aminoestilben-sulfónico, y los colorantes aminoazoicos que
contienen todavía a lo menos un grupo amínico reactivo.

En los derivados monohalogontriacínicos de este
invento, e igualmente en los derivados de halogen-pirimidina,
los átomos móviles de halógeno de los substituyentes fibrorreac-
25. tivos pueden reemplazarse fácilmente, por ejemplo mediante



344127

reacción con aminas ternarias o con hidracinas (como la dimetilhidracina), de lo que se originan colorantes fibrorreactivos cuyo substituyente dissociable está constituido por un grupo de amonio o hidracinio, ligado a un átomo de carbono, en particular de un radical heterocíclico; es decir, por ejemplo, un grupo de la fórmula



donde

15. Z_2 significa un átomo de hidrógeno un grupo amínico, eventualmente substituído, o un grupo oxi o mercapto oterificado.

Los productos de la fórmula (1) obtenidos por el procedimiento que se ha indicado y sus variantes son nuevos. Constituyen colorantes valiosos, aptos para teñir y es-

20.



344127

- tampar los más diversos materiales, en particular materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, como celulosa natural o regenerada, y materiales textiles nitrogenados, como seda, lo mismo que lana y fibras sintéticas a base de superpoliamidas y superpoliuretanos. Muestran buenas propiedades de resistencia a la humedad. En la tinción de la lana y de las fibras de superpoliamida, se recomienda, para mejorar la capacidad de igualación, el empleo de agentes igualadores, en particular productos de adición de óxido de etileno, por ejemplo a oloilamina o a amidas de ácido graso de sebo.
- 5.
- 10.

- Los colorantes de este invento pueden aplicarse, por ejemplo a las fibras de celulosa, por el método de tinción directa, por el procedimiento de la estampación o por el procedimiento tintóreo llamado Pad y fijarse a la fibra por tratamiento térmico y alcalino,. Para mejorar las propiedades de solidez, se recomienda someter las tinturas y los estampados así obtenidos a un enjuague a fondo con agua fría y con agua caliente, eventualmente con adición de un agente de acción dispersante y que favorezca la difusión.
- 15.
- 20.
- Las tinturas y los estampados obtenidos por estos métodos se distinguen por especial pureza de sus matices, por muy buena solidez a la luz y por extraordinarias propiedades de solidez a la humedad.

- En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y
- 25.



344127

los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

- Se agitan a temperatura de 70 a 75°, hasta
5. terminan la condensación, 46,2 partes de potasio 1-amino-4-bromoantraquinon-2,6-di-sulfónico con 300 partes de agua, 18,3 partes de ácido 1,4-diaminobencen-2-carboxílico, 6 partes de carbonato sódico, 14 partes de bicarbonato sódico y 2 partes de sulfato de cobre. Sorprendentemente, se origina
10. así de modo predominante el ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico, el cual puede aislarse de manera ya conocida, por ejemplo mediante precipitación y filtración. Constituye un polvo negro, que se disuelve en agua dando coloración verdiazul, y en ácido
15. sulfúrico concentrado dando coloración violada.

EJEMPLO 2

- Se disuelven en 800 partes de agua 53,3 partes de ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico, con adición de tanto hidróxido sódico
20. que se origine una solución neutra. Después de añadir 24 partes de bicarbonato sódico, se trata la solución, a temperatura



= 12 =

344127

- de 0 a 5° C, con 17 partes de cloruro de alfa,beta-dibromo-propionilo. Terminada la reacción, se segrega el colorante acilado por precipitación con cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca. Constituye un polvo negro, que se
5. disuelve en agua dando coloración azul, y en H₂SO₄ concentrado dando coloración violada, y que tiñe la lana, en baño ligeramente ácido y en presencia de agentes igualadores, con tonos verdiazules de buenas propiedades de solidez.
- Si en lugar de 53,3 partes de ácido l-amino-
10. 4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico, se emplea una mezcla de 26,65 partes de ácido l-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico y 26,65 partes de ácido l-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,7-disulfónico y se procede en lo demás
15. de la misma manera, se obtiene un colorante que tiñe la lana, en baño débilmente ácido y en presencia de agentes igualadores, con tonos manifiestamente más azules.

EJEMPLO 3

- Se disuelven en 500 partes de agua 78,3 partes
20. del derivado de dibromopropionilo obtenible según el Ejemplo 2, se enfría la solución hasta 10° con adición de hielo y se la trata con 12 volúmenes de solución 10-n de hidróxido sódico. Al cabo de 30 minutos de agitación a temperatura de



344127

- 10 a 15°, se neutraliza la solución por adición de unos 10 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n, se segrega el colorante, por adición de cloruro sódico, se filtra y se seca en vacío a temperatura de 60 a 70°. Se obtiene un derivado de bromoacrililo de buena solubilidad en agua, que tiñe asimismo la lana con tonos verdiazules de propiedades de solidez igualmente buenas.
- 5.

EJEMPLO 4

- Si en el Ejemplo 2, en lugar de 17 partes de cloruro de alfa,beta-dibromopropionilo, se emplean 9 partes de cloruro de cloroacético y se procede en lo demás de manera análoga, se obtiene un colorante de propiedades muy semejantes.
- 10.

EJEMPLO 5

- A partir de 53,3 partes de una mezcla constituida por el ácido 1-amino-4-(4'-amino-2-carboxifenilamino)-antraquinon-2,5-disulfónico y el isómero -2,8-disulfónico y de 800 partes de agua, se prepara, con adición de hidróxido sódico, una solución neutra. Después de añadirle 24 partes de bicarbonato sódico, se trata la solución, a temperatura de 0 a 5°, con 35 partes de cloruro de alfa,beta-dibromo-
- 15.
- 20.



344127

propionilo, Terminada la reacción, se segrega por precipitación con cloruro sódico el colorante acilado, se le separa por filtración y se le seca. Constituye un polvo negro, que se disuelve en agua dando coloración azul y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración rojo burdeos y que tiñe la lana, en baño ligeramente ácido y en presencia de agentes igualadores, con tonos verdiazules de buenas propiedades de solidez.

Se agitan a temperatura de 70 a 75°, hasta

10. terminar la condensación, 48,4 partes de sodio l-amino-4-bromoantraquinon-2,7-disulfónico con 300 partes de agua, 23,3 partes de ácido l-amino-4-acetilaminobencen-2-carboxílico, 10 partes de carbonato sódico, 10 partes de dicarbonato sódico, 2 partes de sulfato de cobre y 1 parte de cobre en

15. polvo. El colorante que resulta se aísla por precipitación y filtración y seguidamente se saponifica en ácido clorhídrico diluído. Constituye un polvo negro, que se disuelve en agua dando coloración verdiazul y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración violada.

20. El colorante así obtenido se acila según las indicaciones del Ejemplo 2 y se obtiene un polvo obscuro, que se disuelve en agua dando coloración azul y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración violada y que tiñe la lana, en baño ligeramente ácido y en presencia de agentes igualadores,

25. con tonos verdiazules de buenas propiedades de solidez.



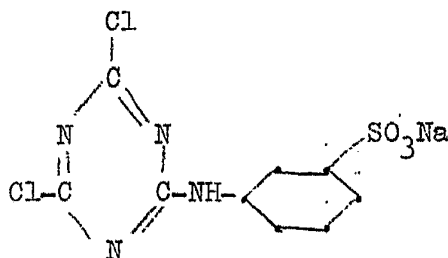
344127

EJEMPLO 7

- Se disuelven en 1000 partes de agua 53,3 partes de ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico, con adición de tanto hidróxido sódico que se origine una solución neutra. Se enfría ésta hasta 0° y, agitando bien, se la trata con 18,5 partes de cloruro de tricloroetano disueltas en 100 volúmenes de acetona. Se agita la mezcla a temperatura de 0 a 5° y se la mantiene a pH de 6 a 6,5 por instilación de lejía diluída de sosa cálcica.
5. Terminada la condensación, se introducen 17,3 partes de ácido metanílico, se calienta la mezcla reaccional hasta 35° y, por instilación de lejía diluída de sosa cáustica, se la mantiene constantemente a pH de 6 a 7. La reacción queda terminada cuando ya no se consume más álcali. Se precipita entonces el colorante por adición de cloruro sódico, se le separa luego por filtración y se lo seca en vacío. Este colorante tiñe el algodón con tonos verdiazules.
10. Si la solución acuosa que se ha descrito antes de 53,3 partes de ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico se condensa con 34,4 partes del compuesto de la fórmula
- 15.
- 20.



344127



5. a temperatura de 25 a 35° y con pH de 6 a 7, se obtiene el mismo colorante.

EJEMPLO 8

- El colorante intermedio obtenido en el Ejemplo 7, una vez terminada la cianuración, se precipita con cloruro sódico, se separa por filtración y se seca en vacío a la temperatura ambiente. Este colorante tiñe el algodón, por los métodos usuales de tinción fría, con tonos verdiazules.
- 10.

EJEMPLO 9

- Agitando, se trata con 18 partes de metoxidi-
15. clorotriacina, disueltas en 100 volúmenes de acetona, la solución acuosa neutra que se ha descrito en el Ejemplo 7 de 53,3 partes de ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico. A temperatura de 25 a 35°,



344 127

se mantiene, mediante instilación de lejía diluída de sosa, caústica, un pH de 6 a 7. Terminada la condensación, se precipita el colorante con cloruro sódico, se le separa por filtración y se lo seca en vacío.

5. Este colorante tiñe el algodón, por los métodos usuales de fulardeo y estampación, con matices verdiazules.

EJEMPLO 10

10. A la solución acuosa neutra que se ha descrito en el Ejemplo 7 de 53,3 partes de ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,5-disulfónico se añaden 100 partes de acetato sódico cristalizado y una solución de 24 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina en 200 partes de alcohol. Se agita la mezcla a temperatura de 50 a 60° durante algunas horas y, terminada la condensación, se precipita con
15. cloruro sódico el colorante formado, se le separa por filtración y se lo seca. Este colorante tiñe el algodón con tonos verdiazules puros y sólidos.

20. Se obtienen colorantes fibrorreactivos semejantes a partir de los compuestos antraquinónicos reseñados en la columna I de la tabla que sigue, si, siguiendo las indicaciones de los ejemplos, se los trata con los agentes de acilación indicados en la columna II. Los colorantes fibrorreactivos obtenidos tiñen el algodón con tonos verdiazules.

= 18 =

344127



	I	II	
	1	ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2',5'-disulfónico
5.	2	"	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-carboxi-5'-disulfónico
	3	"	ácido 2,4-dicloro-bis-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-carboxílico
10.	4	"	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-o-4'-sulfónico
	5	"	ácido 2,4-dicloro-6-(4'-hidroxifenilamino)-1,3,5-triacin-3'-carboxílico
15.	6	"	ácido 2,4-dicloro-6-(2'-metilfenilamino)-1,3,5-triacin-4'-sulfónico
	7	"	2,4-dicloro-6-morfolino-1,3,5-triacina
	8	"	2,4-dicloro-6-(beta'-oxietilamino)-1,3,5-triacina
20.	9	"	2,4,6-tricloro-5-bromopiridina
	10	"	2,4,6-tricloropirimidina
	11	"	2,4,6-tribromopirimidina



344127

	I	II	
	12	ácido l-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)- antraquinon-2,6-disulfónico	cloruro de ácido 4,5-dicloropiridazon-(6)-il-propiónico
5.	13	"	cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxílico
	14	"	cloruro de ácido 1,4-dicloronafalacín-6-carboxílico
	15.	"	cloruro de ácido 2,4-dicloroquinazolincarboxílico
10.	16.	"	cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4- o -5-carboxílico
	17.	"	cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico
	18.	"	cloruro de ácido 3,6-dicloropiridacincarboxílico
15.	19.	"	2-metilsulfonil-4-cloro-6-metilpirimidina
	20.	"	2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina
	21.	"	cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol-6-carboxílico
20.	22.	"	ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico

= 20 =



344 127

	I	II
23.	ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico	2,4-dicloro-6-amino-1,3,5-triacina
24.	"	2,4-dicloro-6-metoxitriacina
5. 25.	"	2,4-dicloro-6-fenoxitriacina
26.	"	2,4-dicloro-6-feniltiotriacina
27.	"	2,4-dicloro-6-metiltriacina
10. 28.	"	2,4-dicloro-6-feniltriacina
29.	"	2,4-dicloro-6-(beta'-sulfatoetilamino)-1,3,5-triacina
15. 30.	mezcla del ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico con el ácido-2,7-disulfónico	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2',5'-disulfónico
31.	"	ácido 2,4-dicloro-bis-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-carboxi-5'-sulfónico
20. 32.	"	ácido 2,4-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-carboxílico
33.	"	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2'- o -4'-sulfónico



344127

	I	II
34.	mezcla del ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino-antraquinon-2,6-disulfónico con el ácido-2,7-disulfónico	ácido 2,4-dicloro-6-(4'-hidroxifenilamino)-1,3,5-triacin-3'-carboxílico
5.	35.	" ácido 2,4-dicloro-6-(2'-metilfenilamino)-1,3,5-triacin-4'-sulfónico
	36.	" 2,4-dicloro-6-morfolino-1,3,5-triazina
10.	37.	" 2,4-dicloro-6-(beta'-oxietilamino)-1,3,5-triacina
	38.	" 2,4,6-tricloro-5-bromopirimidina
	39.	" 2,4,6-tricloropirimidina
15.	40.	" 2,4,6-tribromopirimidina
	41.	" cloruro de ácido 4,5-dicloropiridazon-(6)-il-propiónico
	42.	" cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxílico
20.	43.	" cloruro de ácido 1,4-dicloroftalacin-6-carboxílico
	44.	" cloruro de ácido 2,4-dicloroquinazolinocarboxílico



344127

	I	II
	45. mezcla del ácido l-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino-antraquinon-2,6-disulfónico con el ácido-2,7-disulfónico	cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4- o -5-carboxílico
5.	46. "	cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico
	47. "	cloruro de ácido 3,6-dicloropirimidin-carboxílico
	48. "	2-metilsulfonil-4-cloro-6-metilpirimidina
10.	49. "	2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina
	50. "	cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol-6-carboxílico
	51. "	ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico
15.	52. "	2,4-dicloro-6-amino-1,3,5-triacina
	53. "	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-3'-sulfónico
	54. "	cloruro de triclanógeno
	55. "	2,4,5,6-tetracloropirimidina
20.		



344127

	I	II
5.	56. mezcla del ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino-antraquinon-2,6-disulfónico con el ácido-2,7-disulfónico	2,4-dicloro-6-metoxitriacina
	57. "	2,4-dicloro-6-fenoxitriacina
	58. "	2,4-dicloro-6-feniltiotriacina
	59. "	2,4-dicloro-6-metil-triacina
10.	60. "	2,4-dicloro-6-fenil-triacina
	61. "	2,4-dicloro-6-(beta'-sulfatoetil-amino)-1,3,5-triacina
15.	62. mezcla del ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,5-disulfónico con el ácido -2,8-disulfónico	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2',5'-disulfónico
	63. "	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-carboxi-5'-sulfónico
20.	64. "	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-carboxílico
	65. "	ácido 2,4-dicloro-5-fenilamino-1,3,5-triacin-2'- o -4'-sulfónico

344 127



	I	II
5.	66. mezcla del ácido 1- -amino-4-(4'-amino- 2'-carboxifenilamino) -antraquinon-2,5-di- sulfónico con el áci- do 2,8-disulfónico	ácido 2,4-dicloro-6-(4'-hidroxi- fenilamino)-1,3,5-triacin-3'- carboxílico
	67. "	ácido 2,4-dicloro-6-(2'-metilfenil amino)-1,3,5-triacin-4'-sulfónico
	68. "	2,4-dicloro-6-morfolino-1,3,5- triacina
10.	69. "	2,4-dicloro-6-(beta'-oxietilemino) -1,3,5-triacina
	70. "	2,4,6-tricloro-5-bromopirimidina
	71. "	2,4,6-tricloropirimidina
15.	72. "	2,4,6-tribromopirimidina
	73. "	cloruro de ácido 4,5-dicloropiri- dazon-(6)-il-propiónico
	74. "	cloruro de ácido 2,3-dicloroqui- noxalin-6-carboxílico
20.	75. "	cloruro de ácido 1,4-diclorofta- lacin-6-carboxílico
	76. "	cloruro de ácido 2,4-dicloroquina- zolincarboxílico



344127

	I	II
	77. mezcla del ácido L- amino-4-(4'-amino- 2'-carboxifenilamino) -antraquinon-2,5-di- sulfónico con el áci- do -2,8-disulfónico	cloruro de ácido 2,5-dicloropi- rimidin-4- o -5-carboxílico
5.	78. "	cloruro de ácido 2,4-dicloropi- rimidin-5-sulfónico
	79. "	cloruro de ácido 3,6-dicloropiri- dacincarboxílico
	80. "	2-metilsulfonil-4-cloro-6-metil- pirimidina
10.	81. "	2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6- metilpirimidina
	82. "	cloruro de ácido 2-clorobenzo- triazol-6-carboxílico
	83. "	ácido 2,4-dicloropirimidin-5- -sulfónico
15.	84. "	2,4-dicloro-6-amino-1,3,5-triacina
	85. "	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino- 1,3,5-triacin-3'-sulfónico
	86. "	cloruro de triclanógeno

20.



344127

	I	II
5.	87. mezcla del ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2,5-disulfónico con el ácido -2,8-disulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidiná
	88. "	2,4-dicloro-6-metoxitriacina
	89. "	2,4-dicloro-6-fenoxitriacina
	90. "	2,4-dicloro-6-feniltiotriacina
10.	91. "	2,4-dicloro-6-metiltriacina
	92. "	2,4-dicloro-6-feniltriacina
	93. "	2,4-dicloro-6-(beta'-sulfatoetil-amino)-1,3,5-triacina
15.	94. ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenilamino)-antraquinon-2-sulfónico	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2',5'-disulfónico
	95. "	ácido 2,4-dicloro-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-carboxi-5'-sulfónico
20.	96. "	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2'- o -4'-sulfónico
	97. "	ácido 2,4-dicloro-6-(4'-dihidroxi-fenilamino)-1,3,5-triacin-3'-carboxílico

344127



	I	II
	98. ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxifenil amino)-antraquinon-2-sulfónico	cloruro de ácido de ácido 4,5-dicloropiridazon-(6)-il-propiónico
5.	99. "	cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxílico
	100. "	2-metil-sulfonil-4-cloro-6-metilpirimidina
	101. "	2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina
10.	102. "	ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico
	103. "	ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-3'-sulfónico
	104. "	cloruro de triclanógeno
15.	105. "	2,4-dicloro-(beta'-sulfatoetilamino)-1,3,5-triacina
	106. "	2,4-dicloro-6-(N-sulfatometil-N-fenilamino)-1,3,5-triacina
	107. "	tricloropirimidina
20.	108. "	2,4-dicloro-6-(beta-hidroxi-etil-amino)-1,3,5-triacina
	109. "	2,4-dicloro-6-(N-metil-N-fenil-amino)-1,3,5-triacina

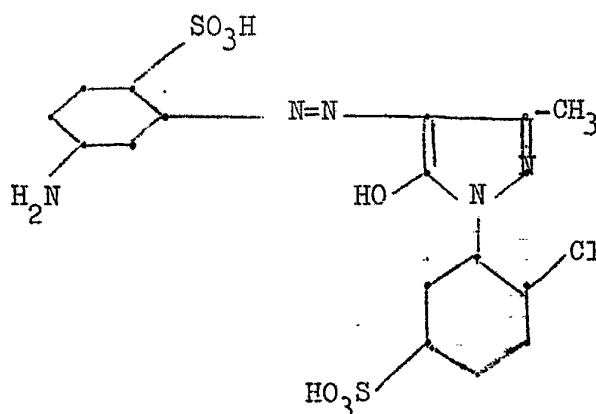
344127



EJEMPLO 11

Se condensa, a temperatura de 30 a 50° y con pH de 5 a 7, el colorante diclorotriacilinilamino-antraquinónico que se ha descrito en el Ejemplo 7 con 48,7 partes del colorante azoico de la fórmula

5.



10.

Se precipita con cloruro potásico el colorante formado, se le separa por filtración y se le seca. Este colorante tiñe el algodón con tonos verdes sólidos.

15.

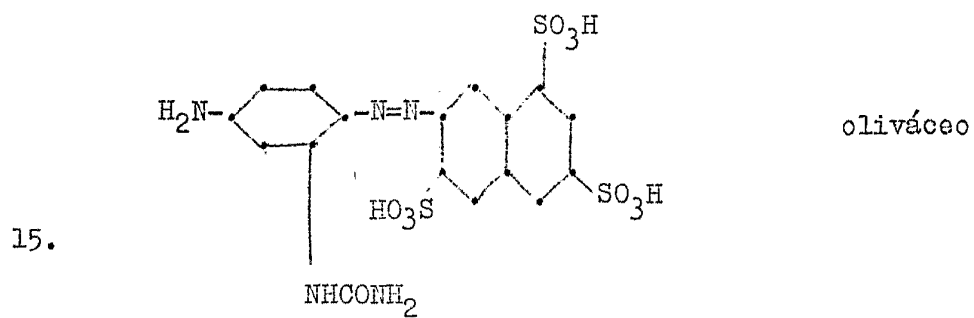
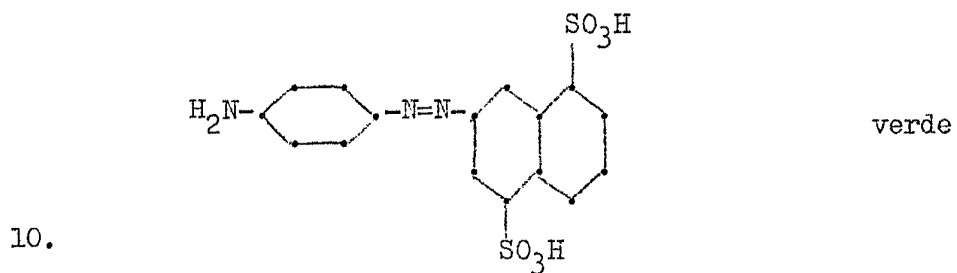
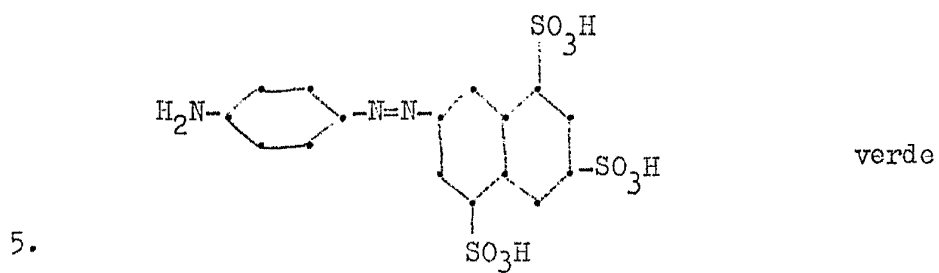
Se obtiene el mismo colorante que se ha descrito antes si de manera análoga, se cianura primeramente el colorante azoico y luego se condensa con el componente antraquinónico.

20.

Se obtienen colorantes fibrerreactivos semejantes si, procediendo según las indicaciones anteriores, se emplean, en cantidades equivalentes, los colorantes azoicos que siguen.



344127

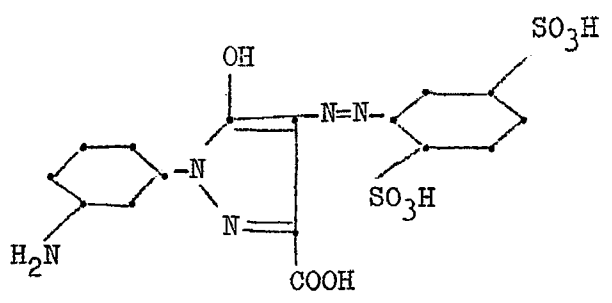




= 30 =

344127

5.



verde

10. Receta tintórea:

En un baño tintóreo que contiene, en 3000 partes de agua, 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 6 partes de ácido acético al 40 %, 0,5 partes del producto de adición, que se describe más abajo, a base de oleilamina y óxido de etileno y 2 partes de colorante, se introducen, a temperatura de 50 a 80°, 100 partes de hilo de lana para tricotaje. Se calienta el baño a temperatura de ebullición en el curso de media hora y luego se tinte hirviendo durante una hora. A continuación se enjuaga la lana y se la seca.

20. Preparación del producto de adición de óxido de etileno:



= 31 =

344 127

Se mezclan 100 partes de oleilamina técnica con 1 parte de sodio finamente dividido, se calienta la mezcla a 140° y se introduce entonces óxido de etileno a temperatura de 135 a 140°. Tan pronto como el óxido de etileno es absorbido rápidamente, se baja la temperatura de la reacción hasta 120-125° y se prosigue la introducción de óxido de etileno hasta la absorción de 113 partes de óxido de etileno: El producto de reacción así obtenible es soluble en agua de manera prácticamente límpida.

= .. =



= 32 =

344127

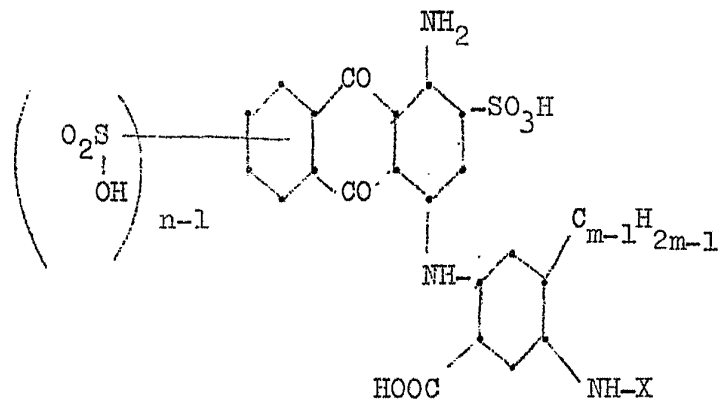
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 11 816/66 del 16.8.66 y 9.271/67 del 29.6.67,

5. existiendo en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes antraquinónicos de la fórmula

10.



15.

en la que

m y n significan un número entero positivo, por valor de 2 a lo sumo, y



344127

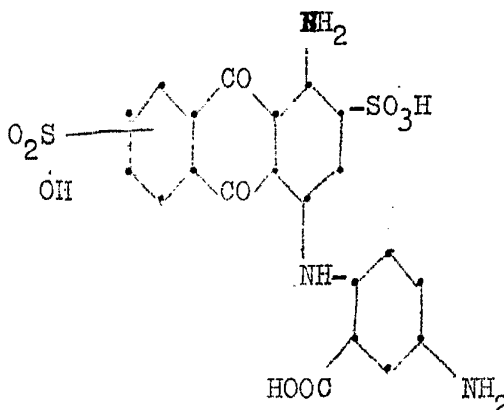
X significa un radical fibrorreactivo, de preferencia un radical acílico alifático insaturado, ligado al puente -NH- por un grupo -CO-,

caracterizado por prepararse estos colorantes a partir de

5. los correspondientes derivados de bromo, por acilación (condensación), desdoblamiento de haluro de hidrógeno o introducción de un grupo sulfónico en la posición 2.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por acilarse un colorante antraquinónico de la fórmula

10.



20. con agentes de acilación heterocíclicos, en particular con di- o tri-halogenotriacinas o con pirimidinas fibrorreactivas p con haluros o anhídridos de un ácido carboxílico que presente un radical acílico fibrorreactivo, de preferencia alifático insaturado.

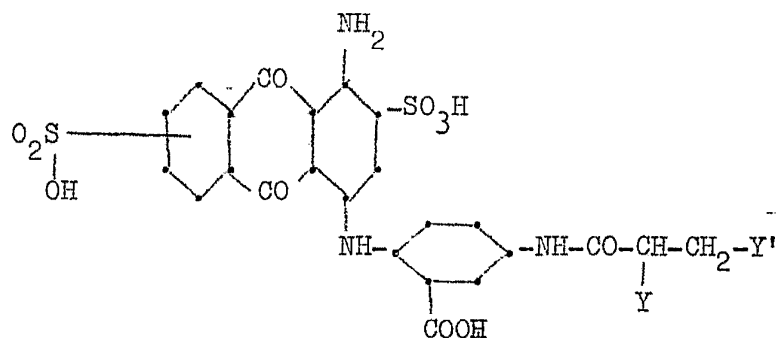


= 34 =

344127

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por tratarse con álcali, a fin de desdoblar haluro de hidrógeno, un colorante antraquinónico de la fórmula

5.



en la que

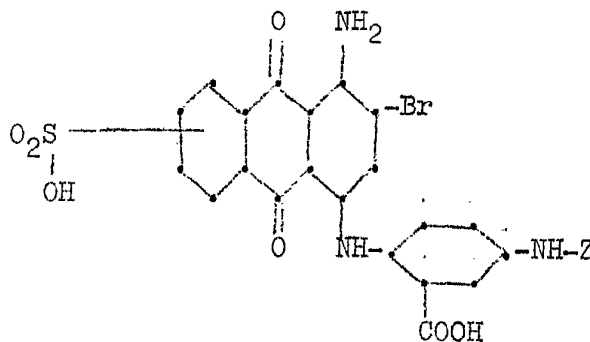
Y significa un átomo de halógeno,
mientras que

15.

Y' significa un átomo de hidrógeno o de halógeno.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que un colorante de la fórmula

344127



5.

donde

Z significa un radical monohalogenpropionílico acílico,

se reemplaza el átomo de bromo de la posición 2 por un grupo sulfónico, mediante tratamiento según el método ordinario, por ejemplo con sulfito sódico.

10. 5. Procedimiento para la preparación de colorantes antraquinónicos.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Agosto de 1967
p.a.

CAJAS ISERT
E. E.
Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ