

378940



Case 6736/E/R/1

SECCION	C
CLASIFICACION	C
CLAS. <u>609</u>	
SUBCLASE <u>3</u>	

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes de tina y pigmentarios, de la fórmula general



5. en la que
- A significa un radical tinable;
 - X significa un radical heterocíclico con tres átomos de nitrógeno cíclicos, el cual está ligado al grupo -NH por un átomo de carbono cíclico;
 - 10. Y significa un átomo de oxígeno o de azufre;

378940



- R significa un radical aromático desprovisto de grupos azoicos, el cual está ligado al átomo de oxígeno o de azufre Y por un átomo de carbono del núcleo aromático; pero cuando R representa un radical aromático heterocíclico, éste es un radical aromático heterocíclico de 6 miembros a lo menos; y
5. Z significa un radical $-NH-A'$ o un radical $-Y-A'$ (donde Y tiene el significado expuesto antes y A' representa un radical tinable).

10. Rigen aquí las limitaciones siguientes:

- a) Cuando Z representa un grupo $-NH-A'$, los símbolos A, A' y X tienen el significado general que se les ha atribuido antes, Y es un átomo de oxígeno y R representa un radical fenílico, éste es un radical fenílico que contiene substituyentes hidrosolubilizantes, o un radical fenílico que está substituído por radicales que en total presentan un peso molecular superior a 138, o un radical fenílico con más de 8 átomos de carbono; pero dichas limitaciones no rigen siempre que A represente un radical metoxi-antraquinónico o un radical antraquinónico que contenga átomos de halógeno.
- 15.
- 20.

- b) Cuando Y es un átomo de azufre, R es un radical alfa-naftílico insubstituído y Z representa un radical $-NH-A'$, los símbolos A y A' no son radicales antraquinónicos-(2) insubstituídos.
- 25.

En calidad de radicales tinables A y A' entran en consideración los radicales de quinonas policíclicas (como, por ejemplo, de indantronas, pirantronas y dibenzoantronas), pero sobre todo de ftaloilacridonas y en particular de antra



378940

quinonas.

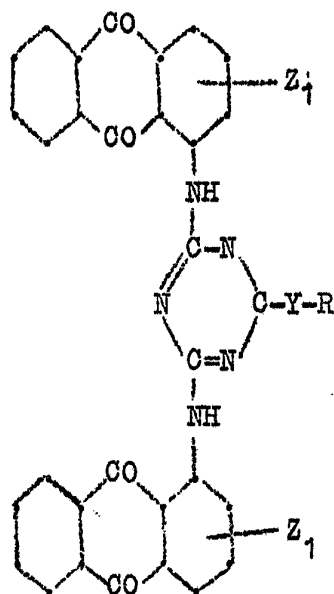
5. En calidad de radicales heterocíclicos X entran en cuenta tanto los compuestos cíclicos simples como los compuestos heterocíclicos que contienen anillos yuxtacondensados. Especial interés presentan los colorantes de la fórmula (I) en los que el radical X representa un radical 1,3,5-triacínico.

10. El radical aromático R consiste preferentemente en un radical bencénico, naftalínico o antraquinónico. Los radicales R pueden estar substituídos en los núcleos aromáticos, aunque en los casos en que R representa un radical fenílico o naftílico han de tenerse en cuenta las condiciones limitantes que antes se han señalado. Sin embargo, entran también en consideración como radicales R los radicales arílicos heterocíclicos o los radicales arílicos con anillos heterocíclicos yuxtacondensados. No obstante, R no debe contener ningún grupo azoico.

20. En el caso de que en la fórmula (I) el símbolo Z signifique un grupo -NH-A', los radicales A y A' pueden ser iguales o diferentes; pero de preferencia los colorantes contienen radicales A y A' iguales, en especial radicales antraquinónicos. Los radicales antraquinónicos pueden estar ligados en posición 1 ó 2 al puente -NH. Son colorantes valiosos los que contienen el radical de una metoxiantraquinona (por ejemplo, de la 1-amino-4-metoxiantraquinona) o el radical de una antraquinona halogenada (por ejemplo, de la 1-amino-2-, -3-, ó -4-cloroantraquinona o de la 2-amino-3- ó -4-cloroantraquinona); en particular los de la fórmula general
- 25.



5.



(2)

10.

en la que

Y tiene el mismo significado que se le atribuyó antes,

15.

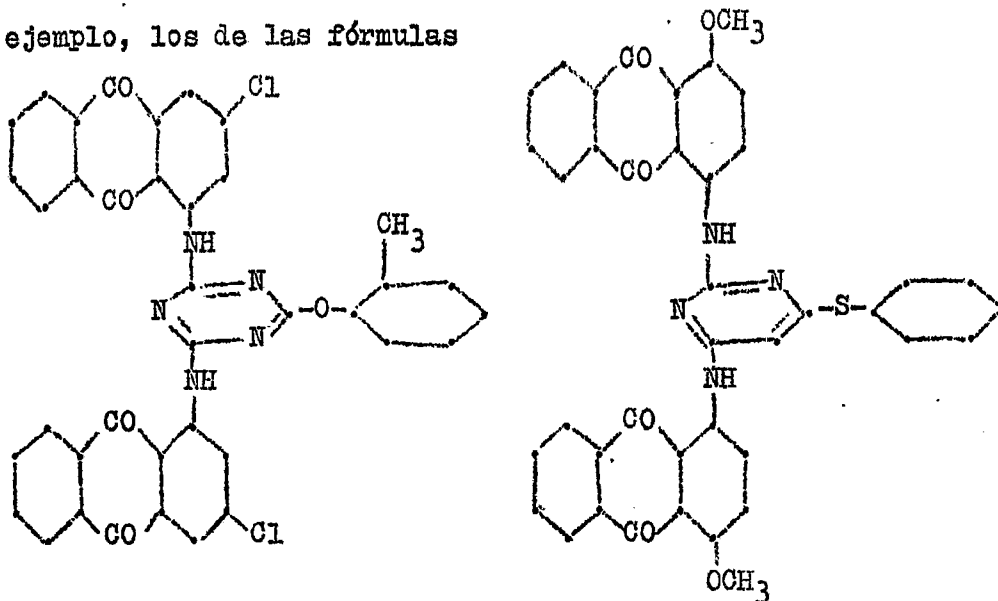
Z₁ representa un átomo de halógeno y

R significa un radical bencénico (que puede estar substituído por átomos de halógeno, grupos hidroxílicos o carboxílicos o radicales de alquilo, arilo, aralquilo, carbonamido o carboxialcoxilo), un radical heterocíclico o un radical antraquinónico.

20.

Como colorantes de esta índole cabe señalar, por ejemplo, los de las fórmulas

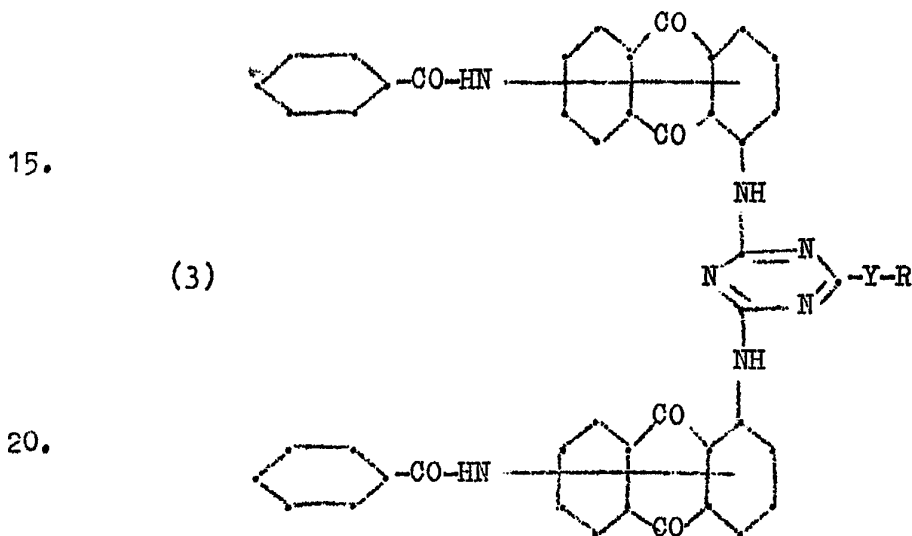
25.



378940



Tienen también importancia los colorantes de la fórmula (I) que en calidad de radicales A y A' contienen radicales antraquinónicos insustituídos, de preferencia iguales; por ejemplo, los colorantes de la fórmula (2) en los que Z₁ representa un átomo de hidrógeno, pero observando las restricciones que se han indicado antes. Son también importantes los colorantes que contienen el radical de una antraquinona acilada (como, por ejemplo, de la 1-amino-4- ó -5-benzoilaminoantraquinona) y los colorantes que contienen dos radicales iguales de dicho tipo, en particular los colorantes de la fórmula general



en la que

Y y R tienen el significado que se les atribuyó en la explicación de la fórmula (I).

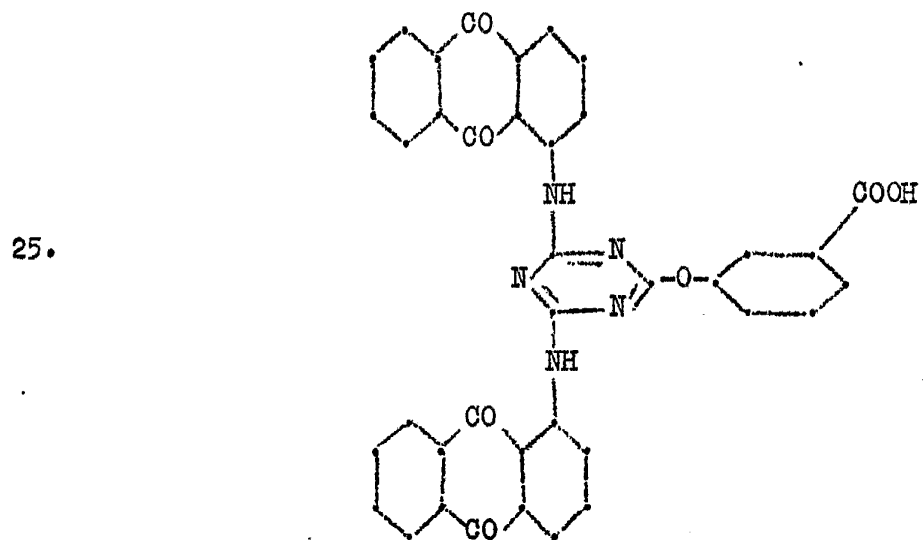
25. Por grupos hidrosolubilizantes, en el sentido como se los cita en las limitaciones expresadas antes, deben entenderse, por ejemplo, los grupos de hidroxilo, pero sobre todo de carboxilo y de ácido sulfónico. A título de radicales fenílicos sustituidos por radicales que en total pre-

378940



- sentan un peso molecular superior a 138, pero que contienen menos de nueve átomos de carbono, cabe aducir los radicales fenílicos halogenados, como, por ejemplo, el radical pentaclorofenílico. Por radicales fenílicos con más de ocho átomos de carbono deben entenderse tanto los radicales fenílicos substituídos alifática o aromáticamente como los radicales fenílicos que contienen otros anillos yuxtacondensados más, como, por ejemplo, el radical naftílico o el radical antraquinonílico. Por radical aromático heterocíclico de 6 miembros a lo menos debe entenderse un radical que representa un sistema aromático heterocíclico - como, por ejemplo, el anillo triacínico (1,3,5)- o un radical heterocíclico que contiene, yuxtacondensado, un radical aromático - como, por ejemplo, el radical cumarínico -. También aquí puede el radical estar substituído.

Como ejemplos de los colorantes citados antes que contienen dos radicales de antraquinona o benzoilaminoantraquinona insubstituídos e iguales y que al mismo tiempo constituyen demostraciones de las limitaciones señaladas en a), cabe citar los colorantes de las fórmula siguientes:



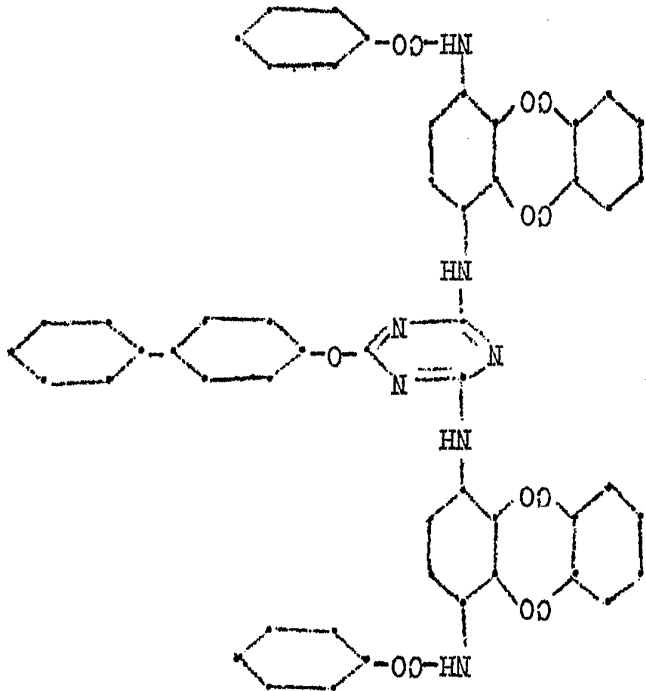
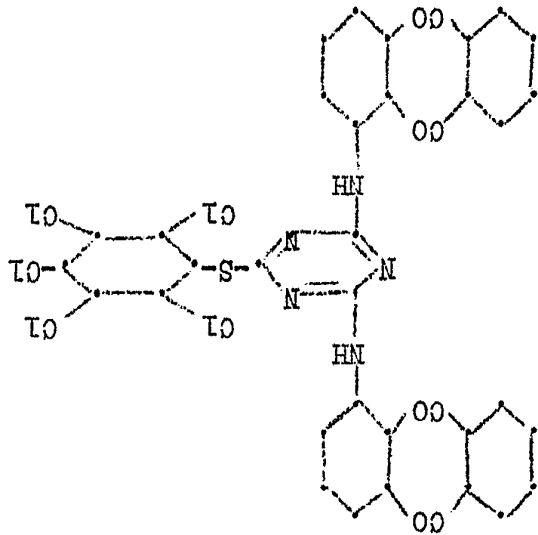
25.

20.

15.

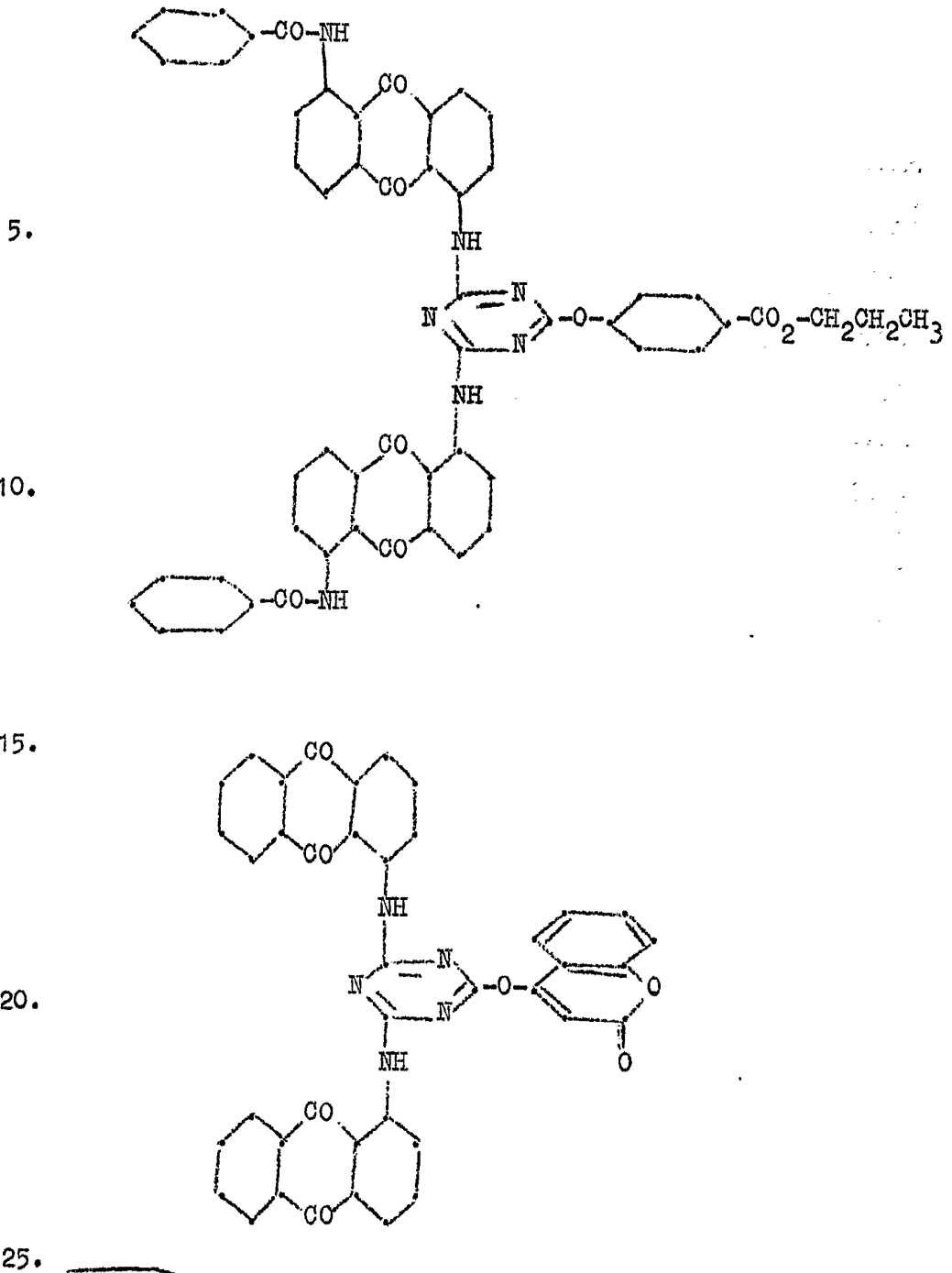
10.

5.



378940

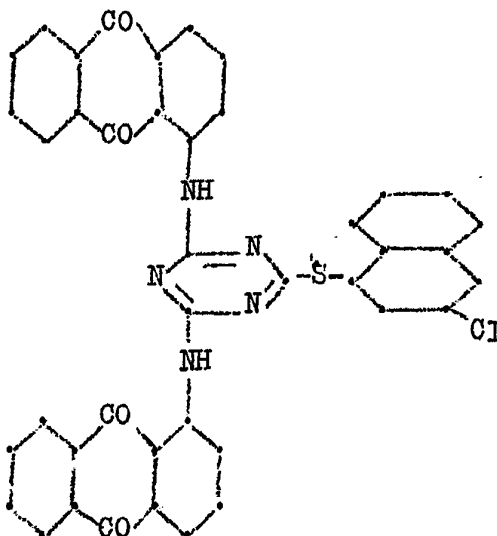
378940



378940



5.

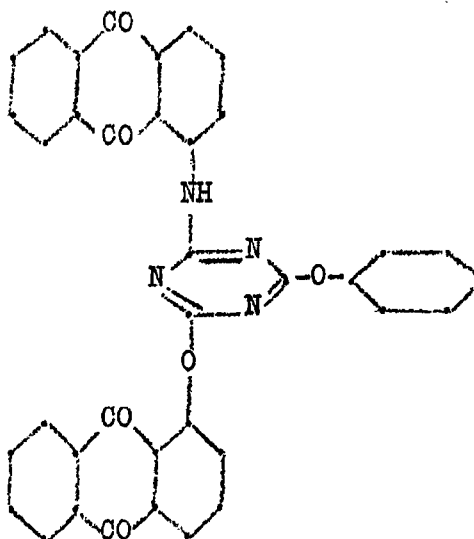


10.

En el caso de que ya en la fórmula general (I) el símbolo Z represente un radical -Y-A' (con el significado para Y de un átomo de oxígeno o de azufre), A, A' y R no se supeditan a ninguna condición restrictiva, Como ejemplo de un colorante de este tipo cabe señalar el colorante de la fórmula:

15.

20.



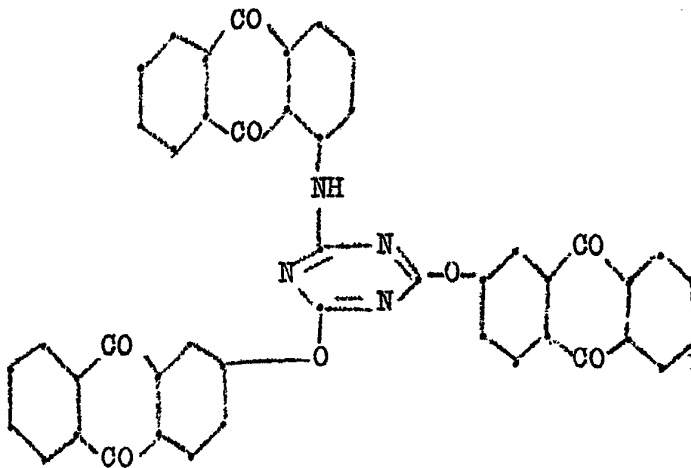
25.

También debe destacarse especialmente la posibilidad de que A, A' y R representen cada uno un radical antraquinónico, como, por ejemplo, en el colorante de la fórmula

378940

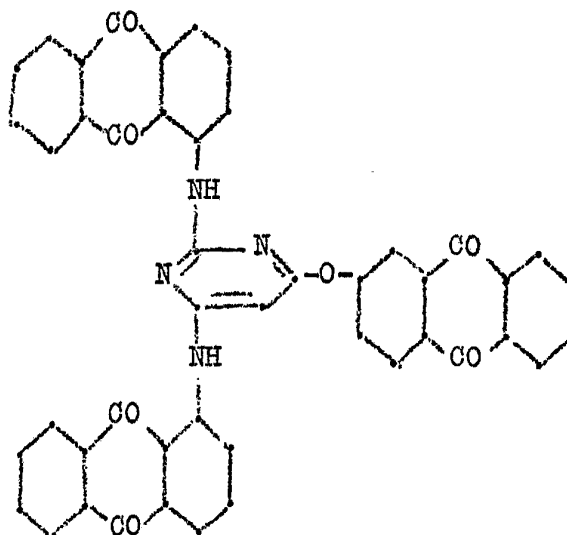


5.



10.

o de la fórmula



15.

20.

La preparación de los colorantes de la fórmula (I) según este invento se efectúa de manera conocida, por condensación de compuestos heterocíclicos provistos de tres átomos de nitrógeno cíclicos, compuestos que contienen a lo menos dos substituyentes fáciles de desdoblar (como, por ejemplo, grupos metansulfonílicos átomos de halógeno), con quinonas policíclicas, que contienen grupos condensables (como, por ejemplo, el grupo H_2N), y compuestos de hidroxilo o mercapto aromáticos. Los compuestos heterocíclicos pueden tener como ulteriores substituyentes, por ejemplo, radicales de al

378940



quilo o arilo, grupos de amino (como grupos de alquilamino, grupos de arilamino o el grupo H_2N), grupos oxi o mercapto eterificados (como grupos de alcoxilo, de alquilmercapto o de arilmercapto), grupos nitro, grupos ciano o grupos $ClCO$.

5. Después de la preparación de los colorantes de la fórmula (I) es posible, eventualmente introducir en los radicales A, A' y R otros substituyentes más o desdoblar los substituyentes existentes.

10. A título de compuestos heterocíclicos apropiados para la preparación de los colorantes de este invento merecen mención:

la 3,5,6-tricloro-1,2,4-triacina,

la 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina

y en particular

15. la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina,

la 2,4,6-tribromo-1,3,5-triacina,

la 2,4,6-trimetansulfonil-1,3,5-triacina y

20. las 4,6-dicloro-1,3,5-triacinas que están substituidas en la posición 2 por un radical arílico o alifático (por ejemplo, un radical fenílico, metílico o etílico), o por el radical de un compuesto alifático o aromático de mercapto, ligado por medio del átomo de azufre, o de hidroxilo, ligado por medio del átomo de oxígeno, o en particular por un grupo $-NH_2$ o por el radical de un compuesto de amino alifático, heterocíclico o aromático, ligado por medio del átomo de nitrógeno.
- 25.

En calidad de compuestos de hidroxilo o mercapto apropiados para la preparación de los colorantes de la fórmula (I) cabe citar:

378940



- la 2-hidroxinaftalina
- el pentaclorotiofenol
- el 1-hidroxi-4-fenilbenceno
- el 1-hidroxi-3-metil-6-isopropilbenceno
- 5. el 1,2-dihidroxi-4-(1,1-dimetiletíl)-benceno
- el 1-hidroxi-2-metil-4,6-dicloro-benceno
- el 1-hidroxi-4-nitrobenceno
- el 1-hidroxi-2-cloro-4,6-dinitrobenceno
- el 1-hidroxi-2,4,6-triclorobenceno
- 10. el 1-hidroxi-4-metoxibenceno
- el orto-cresol
- el meta-cresol
- el para-cresol
- los xilenoles
- 15. el orto-clorofenol
- el para-clorofenol
- el ácido salicílico
- el ácido 1-hidroxibencen-4-carboxílico
- el ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico
- 20. el ácido 1-hidroxibencen-4-sulfónico
- el ácido 1-hidroxi-2-clorobencen-4-sulfónico
- el alcohol 2-feniletílico
- el pentaclorofenol
- el 1-hidroxi-2-fenilbenceno
- 25. el 1-hidroxi-3-(4-metilfenilamino)-benceno
- el 1-hidroxi-4-carbopropiloxibenceno
- la 4-hidroxicumarina
- la 8-hidroxiquinolina
- la 2-hidroxiانtraquinona

378940



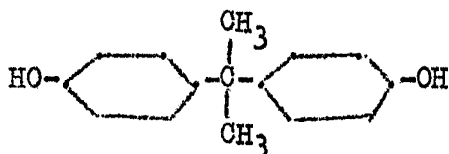
- la 2-mercaptoantraquinona
- la 2-mercaptonaftalina
- la 1-hidroxi-4-(4-metilfenil-sulfonamido)-antraquinona
- el 1-hidroxi-2-isopropil-4-cloro-5-metilbenceno
- 5. el 1-hidroxi-2-cloro-4-fenilbenceno
- el 1-mercapto-2-carboxibenceno
- el 1-hidroxi-2,3,5-trimetilbenceno
- el hidroxibenceno
- el 1-hidroxi-4-(antraquinonil-(1)-aminocarbonil)-benceno
- 10. y además los compuestos de hidroxilo o mercapto polivalentes con 2 grupos OH condensables a lo menos y los compuestos cíclicos con ligadura glucosídica, pero en particular los compuestos aromáticos o heterocíclicos que contienen a lo menos 2 grupos hidroxílicos con átomos de hidrógeno móviles, como, por ejemplo:
 - los di- y tri-oxibencenos, como, por ejemplo,
 - la resorcina,
 - la hidroquinona
 - y sus productos de sustitución;
 - 20. - la floroglucina,
 - el pirogalol
 - y sus productos de sustitución;
 - los derivados de dioxidifenilo;
 - las dioxinaftalinas o naftoquinonas, como, por ejemplo,
 - 25. - la 1,4-dioxinaftalina o
 - la naftazarina;
 - los dioxiantracenos, como, por ejemplo,
 - el rufol-(1,5),

378940



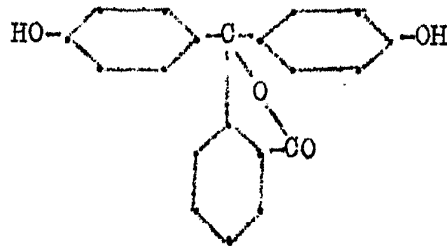
- el crisazol-(1,8) y
el dioxicriseno;
- las dioxiantraquinonas y sus productos de sustitución, como, por ejemplo,
5. la quinizarina-(1,4),
la antrarrufina-(1,5),
la crisacina-(1,8),
la purpurina-(1,2,4-tri),
la flavopurpurina-(1,2,6-tri) y
10. la antrapurpurina-(1,2,7-tri);
- compuestos polioxigenados como, por ejemplo, hexoseno, celobiosa, celulosa,
- y en particular también polioxiantraquinonas, como
15. la 1,2,5,8-tetraoxiantraquinona (= burdeos de alizarina),
la 1,2,4,5,6,8-hexaoxiantraquinona (= azul de antraceno),
la dioxindantrona,
20. la dioxibenzantrona,
la dioxo-iso-dibenzantrona,
la diimida de ácido dioxo-bi-fenil-perilen-tetracarboxílico o, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas

25.



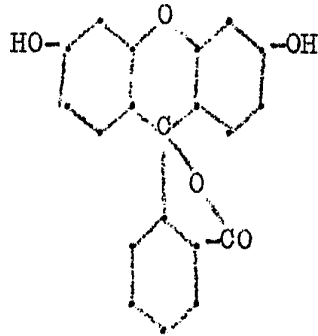
dioxidifenilpropano

378940



fenolftaleína

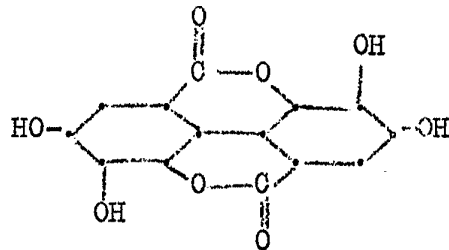
5.



fluoresceína

10.

15.



ácido eláxico

la 1,3-, 1,4- y 1,5-dihidroxinaftalina,

el 2,6-dihidroxitolueno,

20.

los di- ó tri-hidroxi- y -mercapto-heterociclos como,

por ejemplo

la 2-fenil-4,6-dihidroxitriacina,

la 2,4,6-trihidroxipirimidina,

la 2,4,6-trihidroxi-triacina,

25.

la 3,6-dihidroxipiridacina,

la 1,4-dihidroxiftalacina,

la 1,3-dihidroxiquinazolina,

la 2,3-dihidroxiquinoxalina,

el 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol,

378940



5. el 3,6-dihidroxi-1,2,4-trimetilbenceno,
el 4-metil-uracilo,
el di-beta-nafteno,
el tetrahidroxi-bifenilo y
el ácido trioxibenzoico.

En lugar de un compuesto dioxílico o dimercáptico pueden emplearse también, sin embargo, los compuestos que contienen tanto un grupo oxi como un grupo mercapto; por ejemplo :

10. la 2-mercapto-4-hidroxipirimidina,
el 2-tiouracilo o
el 4-metiltiouracilo.

15. Entre las quinonas policíclicas tienen importancia sobre todo las que son tinables. Para la preparación de los colorantes de este invento se hacen reaccionar de manera conocida quinonas que contienen substituyentes condensables (como, por ejemplo, grupos amínicos primarios o secundarios) con los compuestos citados antes que contienen substituyentes fáciles de desdoblar (como, por ejemplo, átomos de halógeno). El concepto de quinona tinalable abarca los cromóforos que por reducción se convierten a una forma llamada "leuco" o "de tina", la cual presenta para las fibras de celulosa natural o regenerada mejor afinidad que la forma no reducida y la cual puede volverse por oxidación al sistema cromóforo primitivo. Por lo tanto, en el procedimiento aquí expuesto no se emplean quinonas policíclicas del tipo del ácido 1-amino-4-aril-aminoantraquinon-2-sulfónico, porque éstas se pueden reducir ciertamente, pero se modifican tanto químicamente por la reducción que ya
- 20.
- 25.



no pueden ser vueltas al sistema cromóforo primitivo. En calidad de quinonas policíclicas tinables cabe señalar :

las imidas de ácido naftalin-tetracarboxílico, lo mismo que

- 5. las quinonas policíclicas como, por ejemplo, las imidas de ácido perilen-tetracarboxílico, sobre todo
 - las fenilimidas,
 - las antrapirimidinas,
 - 10. las antrapiridonas,
 - las isotiazolantronas,
 - las quinazolinantraquinonas,
 - las oxazolantraquinonas,
 - las tiazolantraquinonas,
 - 15. las oxidiazolantraquinonas,
 - los antraquinoniltriazoles,
 - las pirazolantraquinonas,
 - los dipirazolantranilos,
 - las piracinoantraquinonas,
 - 20. las azabenzantronas,
 - las indantronas,
 - las tioxantonantraquinonas,
 - las antrimidas,
 - los antrimidocarbazoles,
 - 25. las dihidroacridinas,
 - las antantronas,
 - las pirantronas,
 - las dibenzopirenquinonas,
 - las dibenzoantronas,



378940

las isodibenzoantronas,
las flavantronas,
las acediantronas

y en particular

5. las antraquinonacridonas y
las propias antraquinonas, por las cuales deben entenderse no solamente los derivados con anillos 9,10-dioxoantracénicos puros, sino también los derivados con radicales tiofantrónicos y similares, lo mismo que los compuestos antraquinónicos que presentan anillos 9,10-dioxoantracénicos, los cuales pueden contener los substituyentes usuales, como por ejemplo átomos de halógeno, grupos de alcoxilo, grupos de alquilo, grupos de amida de ácido sulfónico, grupos de sulfona y grupos de acilamino, y en ocasiones otros anillos carbocíclicos y heterocíclicos, yuxtaposados e intracondensados. A título de ejemplos de quinonas apropiadas que presentan grupos amínicos condensables, cabe citar :
20. la 1-amino-2-cloroantraquinona,
la 1-amino-3-cloroantraquinona,
la 2-amino-3-cloroantraquinona,
la 1-amino-5-cloroantraquinona,
la 2-amino-4-cloroantraquinona,
la 1-amino-4-cloroantraquinona,
la 1-amino-6-cloroantraquinona,
25. la 1-amino-8-cloroantraquinona,
la 1-amino-3-cloro-6-metil-antraquinona,
la 1-amino-6,7-dicloroantraquinona,
la 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona,
la 1-amino-4-metoxiantraquinona,



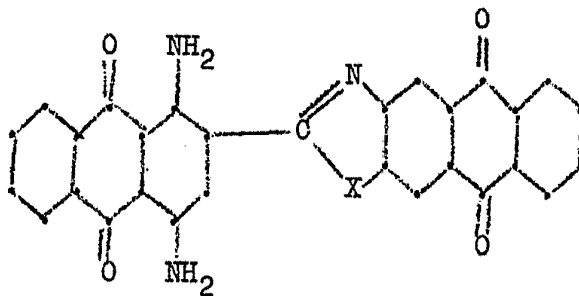
- las 2-amino-3,4-ftaloilacridonas,
- la 1,4-diamino-2-acetilaminoantraquinona,
- las aminoantrapirimidinas,
- la 1-aroilamino-4- o -5-aminoantraquinona,
- 5. la 1,4-diamino-2-acetil-antraquinona,
- la 1-amino-7-cloroantraquinona,
- la 1-amino-2-metil-3-cloroantraquinona,
- las 4-aminoantraquinon-2,1(N)-acridonas,
- el 4,4'-, 4,5'-, o 5,5'-diamino-1,1'-diantrimi-
- 10. docarbazol,
- las aminopirantronas,
- la mono- y di-aminoacediantrona,
- la aminoisodibenzoantrona,
- la aminodibenzoantrona,
- 15. la aminoantantrona,
- la aminoflavantrona,
- la aminopirantrona,
- las amino-isotiazolantronas,
- el 4-, 5- o 8-amino-1,1'-diantrimidocarbazol,
- 20. las amino-indantronas,
- el 4- o 5-amino-5'-benzoilamino-diantrimidocar-
- bazol,
- el 4-amino-4'-benzoilamino-diantrimidocarbazol,
- la aminodibenzopirenquinona
- 25. y asimismo
- los mono- y di-aminotriantrimidocarbazoles
- (por ejemplo, el 8',8''-diamino-1',1,4,1''-trian-
- trimidocarbazol),
- la (p- o m-aminofenil)-amida de ácido perilente-

378940



tracarboxílico y
las diimidias de ácido naftalintetracarboxílico,
lo mismo que los compuestos de las fórmulas

5.

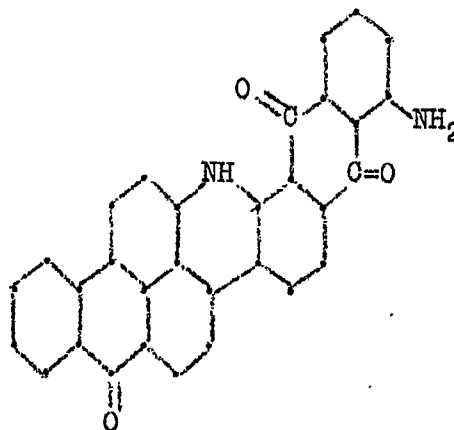


(X = O ó S)

10.

y

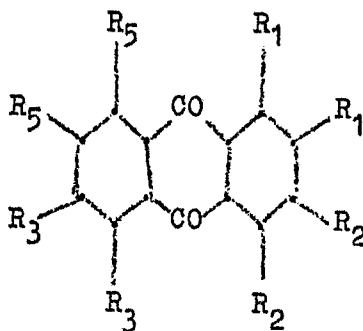
15.



20.

y los de la fórmula

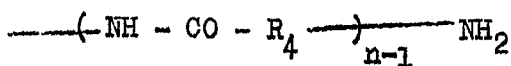
25.





en la que uno de los símbolos

R_1 representa un átomo de hidrógeno y el otro representa una agrupación de la fórmula



5.

$n = 1 \text{ ó } 2,$

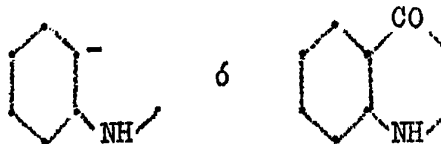
uno de los símbolos

R_2, R_3 y R_5 representa un átomo de halógeno, un grupo de alcoxilo, de ariloxilo, de arilmercapto o de acilamino, y en particular un grupo de benzoilamino, como los grupos de cloro-, metil-, sulfuro o fluoro-benzoilamino, y el propio grupo C_6H_5-CO insustituido, mientras el otro de los símbolos

10.

R_2, R_3 y R_5 representa un átomo de hidrógeno o de halógeno; y uno de los pares de símbolos

15. R_2R_2, R_3R_3 o R_5R_5 puede significar en conjunto una agrupación



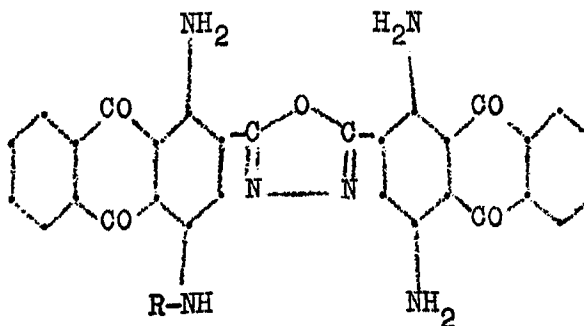
20.

en tanto que

R_4 significa un radical arilénico, preferentemente de la serie bencénica,

y el compuesto

25.



378940



donde

R puede ser un grupo benzilico o un átomo de hidrógeno.

5. La reacción de los compuestos heterocíclicos con los compuestos oxi o mercápticos y las quinonas policíclicas puede desarrollarse en el orden de sucesión que se quiera.

10. Así, por ejemplo, se pueden hacer reaccionar primeramente los compuestos hidroxílicos o mercápticos con los compuestos heterocíclicos reactivos y luego los productos resultantes con los compuestos tinables. Pero también es posible hacer reaccionar primeramente el heterociclo con los compuestos tinables y sólo después condensar los productos de esta reacción con los compuestos hidroxílicos o mercápticos. De conveniencia, sin embargo, la reacción con los compuestos hidroxílicos o mercápticos del radical R se realiza en último término. Las condensaciones con las quinonas tinables se desarrollan con ventaja en caliente.

15. Las reacciones de condensación se llevan a cabo de conveniencia en un disolvente indiferente y en ocasiones en presencia de un agente aceptor de ácido (como, por ejemplo, carbonato sódico, acetato sódico, dimetilformamida o, con ventaja, una amina terciaria, de preferencia la piridina).

20. Como campos para la reacción entran en cuenta, según el carácter de ellas y el orden de sucesión, los sistemas acuoso (por ejemplo, agua/acetona) o los disolventes orgánicos, como el nitrobenzono, los di- o triclorobencenos, la dimetilnilina, la N-metilpirrolidona, la piridina,

25.

378940



etc., o eventualmente el fenol.

- Si se emplea en concepto de compuesto heterocíclico la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina, es ventajoso actuar en un disolvente de punto de ebullición alto, por ejemplo
5. en nitrobenzeno, o-diclorobenceno, naftalina o fenol, pues el tercer sustituyente del radical triacínico es a veces difícil de cambiar. Se eligen con ventaja temperaturas de reacción superiores a 100°. El cambio del tercer sustituyente en el anillo triacínico puede además facilitarse todavía por la adición de pequeñas cantidades de un ácido sulfónico aromático, como el ácido bencen-, p-toluen- o en especial m-nitrobenzen-sulfónico.
- 10.

- Los colorantes de este invento son asimismo preparables tomando como materias de partida, en lugar de cromóforos provistos de grupos amínicos, los respectivos compuestos halogenados (por ejemplo, en lugar de aminoantraquinona, cloroantraquinona) y haciendo reaccionar éstos con aminotriacinas antes o después de su condensación con los compuestos hidroxílicos o mercápticos. La síntesis puede efectuarse
15. también haciendo reaccionar triacinas que contengan sustituyentes desdoblables (como, por ejemplo halogentriacinas) con un compuesto de hidroxilo o de mercapto, en la reacción molar 1:1 y, después de reemplazo consecutivo de dos sustituyentes desdoblables de la triacina por grupos amínicos,
20. condensándolas con compuestos aromáticos policíclicos, tinables, que contengan sustituyentes desdoblables (como, por ejemplo, halogenantraquinonas). Por combinación de dos compuestos tinables distintos se puede llegar a valiosos tonos mixtos. Si el compuesto tinalable lleva a lo menos dos gru-
- 25.

378940



pos amínicos y la reacción se efectúa con un compuesto heterocíclico que asimismo contenga a lo menos dos substituyentes condensables, es también posible la síntesis de cuerpos colorantes dímeros o, eventualmente, polímeros.

5. Puede ser ventajoso hacer pasar por la mezcla reaccional, temporalmente o durante todo el curso de la reacción una corriente de aire o de nitrógeno. Los colorantes de este invento pueden también contener grupos sulfónicos. En ocasiones se obtienen productos que prenden mejor en las fibras si ulteriormente se sulfonan por uno de los procedimientos usuales colorantes que estén desprovistos de grupos sulfónicos.

10. Las tinturas obtenidas con los colorantes de este invento se distinguen por matices nítidos y vivos. Cabe destacar especialmente las ventajosas propiedades de aplicación. Por el procedimiento aquí expuesto se obtienen, entre otros, colorantes cuya aplicación es ampliamente independiente de la temperatura. La aplicación puede realizarse por los más diversos procedimientos; así, por ejemplo, por el procedimiento de extracción o el de tinción en fular, como el procedimiento Pad-Jig, el procedimiento Pad-Steam o el procedimiento de permanencia en frío. Igualmente notable es que en todos los procedimientos de aplicación se obtengan buenos rendimientos del colorante y que una gran parte de los colorantes sea sintetizable con rendimiento casi teórico por la preparación según este invento. Una ventaja particular consiste en que la amplitud de variación de los matices tintóreos es muy grande, por lo que con los colorantes de este invento pueden producirse prácticamente todos

378940



los tonos.

- Los productos obtenidos por este procedimiento sirven para teñir y estampar los más diversos materiales, y particularmente para teñir y estampar fibras de celulosa natural o regenerada en presencia de agentes reductores (como, por ejemplo, ditionito). Las tinturas resultantes se distinguen por muy buena solidez a la humedad (en particular, solidez a la ebullición con sosa y al cloro) y por propiedades buenas hasta muy buenas de solidez a la luz.
- 5.
10. Los nuevos colorantes pueden emplearse también como pigmentos. Gracias a sus propiedades favorables, se los puede utilizar para las más diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa o éteres y ésteres de celulosa o superpoliamidas y superpoliuretanos o poliésteres en la masa para hilar, lo mismo que para la preparación de barnices tejidos o formadores tejidos de barnices, soluciones o productos de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización o resinas de condensación (por ejemplo, aminoplastos, resinas alquídicas y fenoplastos), poliolefinas (como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno y poliacrilonitrilo), goma caseína, silicona y resinas de silicona. Pueden emplearse además ventajosamente para fabricar lápices de colores, preparados cosméticos o placas de laminación.
- 15.
- 20.
- 25.

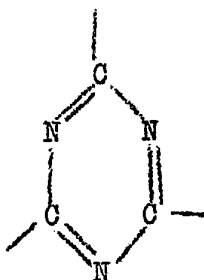
En los ejemplos que siguen, en tanto no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso y los porcentajes significan porcentajes en peso. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados y el símbolo Cy sig-

378940



nifica el radical de la fórmula

5.



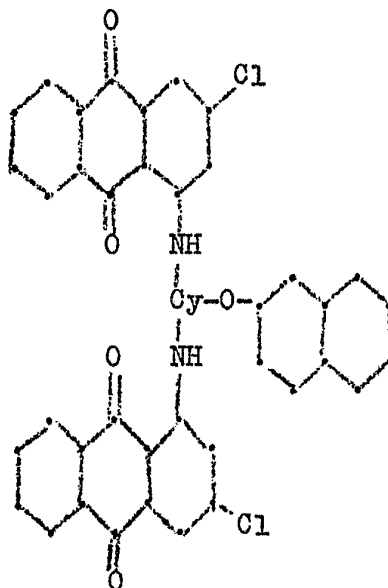
Ejemplo 1

10.

6,3 partes del producto de reacción de 1 mol de cloruro de triclorógeno con 2 moles de 1-amino-3-cloro-
-antraquinona se calientan a 205-210° y agitando junto con 1,7 partes de 2-nafteno y la adición de 0,3 partes de piri-
dina. Se mantiene por 5½ horas dicha temperatura haciendo
15. pasar por la mezcla reaccional una ligera corriente de ni-
trógeno o de aire durante todo el curso de la condensación.

Se deja enfriar hasta unos 100°, se filtra en ca-
liente todavía, se lava con nitrobenzono y a continuación
con metanol y se seca en vacío. El colorante aislado, de la
20. fórmula

25.



378940



tíñe el algodón, las sedas artificiales de viscosa y la lana celulósica, por los procedimientos usuales de tinción en tina, con tonos amarillos verdosos.

Resultados del análisis:

5.

	C%	H%	Cl%
Calculado	67,04	2,88	9,65
Hallado	67,1	2,9	9,8

10.

Si en lugar de la 1-amino-3-cloro-antraquinona se emplea la 2-aminoacediantrona, el 4- ó 5-amino-1,1'-diantrimidocarbazol o la 4-aminoantraquinon-2,1(N)-acridona, se obtienen colorantes con propiedades semejantes.

15.

Ejemplo 2

20.

6,3 partes del producto de reacción de 1 mol de cloruro de triclanógeno con 2 moles de 1-amino-3-cloro-antraquinona se hacen reaccionar de manera análoga a la del Ejemplo 1 en 100 partes de nitrobenceno, junto con 2,9 partes de pentaclorotiofenol y en presencia de 0,2 partes de piridina.

25.

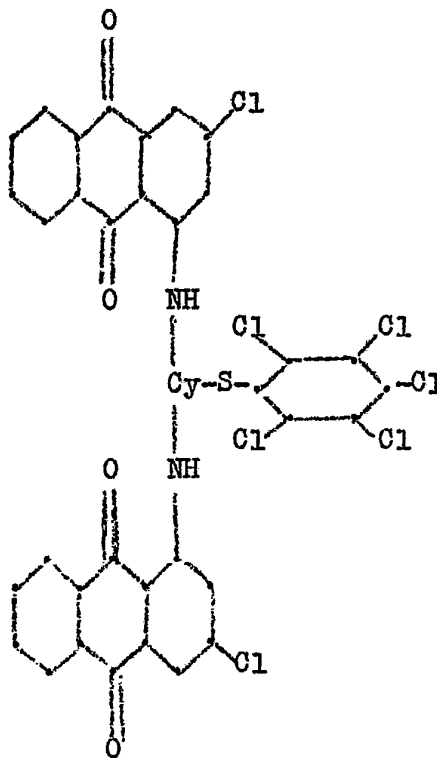
Se mantiene por una hora a la temperatura de ebullición y luego se deja enfriar hasta la temperatura del ambiente y se sigue agitando por 2 horas todavía. Se filtra el producto que se ha precipitado, de la fórmula



378940



5.



10.

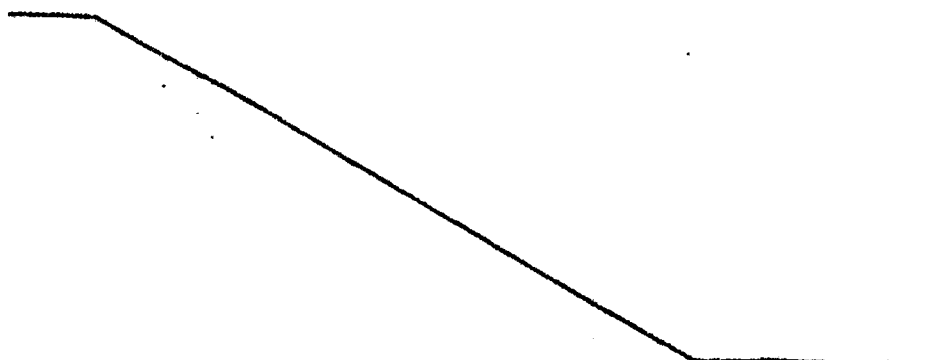
15.

20.

se le lava con nitrobenceno y metanol y se le seca en vacío. Este colorante tiñe el algodón, por los procedimientos normales de tinción en tina, con matices amarillos verdosos.

De manera análoga a la del Ejemplo 1, se obtienen otros colorantes más haciendo reaccionar los componentes que se reseñan en la tabla que sigue.

25.





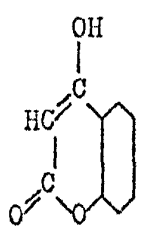
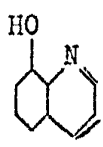
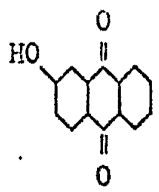
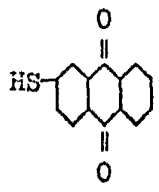
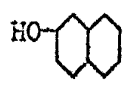
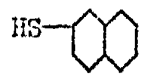
	Componente reactivo	Compuestos de hidroxilo o de mercapto	Matiz sobre el algodón
5. 1			amarillo verdoso
10.			
15. 2	"		"
20. 3	"		"
25. 4	"		"
5 5	"		"

30 378940





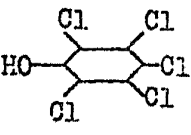
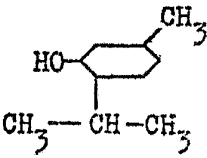
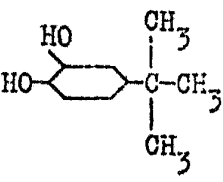
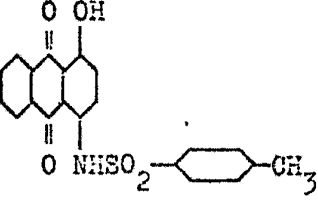
	Componente reactivo	Compuestos de hidroxilo o de mercapto	Matiz sobre el algodón
5.	6 "		amarillo verdoso
10.	7		amarillo
15.			
	8 "		"
20.	9 "		"
25.	10 "		"
	11 "		"



	Componente reactivo	Compuestos de hidroxilo o de mercapto	Matiz sobre el algodón
5.	12 "		amarillo
10.	13 "		"
15.	14 "		"
15.	15 "		"
20.	16		amarillo anaranjado
25.	17		"

22 = 378940



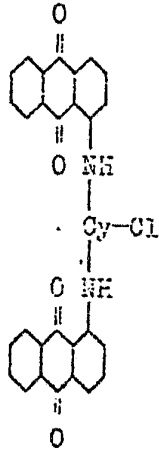
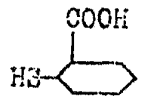
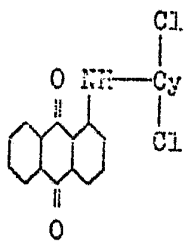
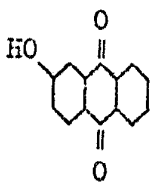
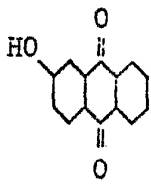
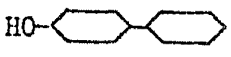
	Componente reactivo	Compuestos de hidroxilo o de mercapto	Matiz sobre el algodón	
5.	18	"	HO- 	amarillo anaranjado
	19	"	HO- 	rojo
10.	19	"	"	"
15.	19	"	"	"
	20	"	HO- 	"
20.	21	"	HO- 	"
	22	"	HO- 	"
25.	23	"		"



	Componente reactivo	Compuestos de hidroxilo o de mercapto	Matiz sobre el algodón	
5.	24			azul
10.				
15.	25			amarillo verdoso
20.				
25.	26	"		"

= 34 = 378940



	Componente reactivo	Compuestos de hidroxilo o de mercapto	Matiz sobre el algodón
5.	27 		amarillo
10.	28 	2 Moles 	"
15.	29 <p>"</p>	1 Mol 	"
20.	25 <p>"</p>	1 Mol 	"

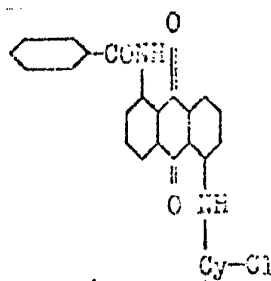
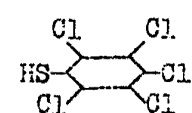
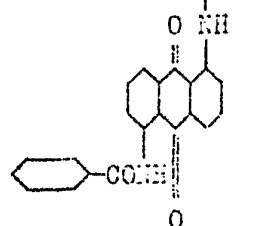
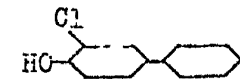
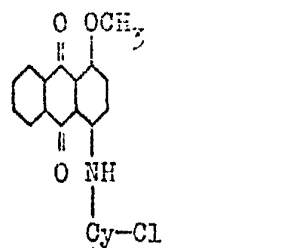
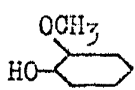
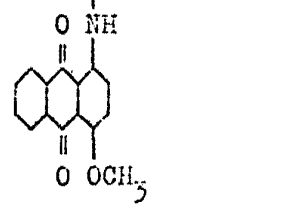
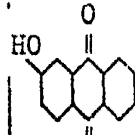

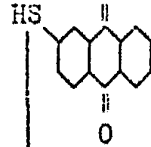


	Componente reactivo	Compuestos de hidroxilo o de mercapto	Matiz sobre el algodón
5.	<p>30</p>		anaranjado rojizo
10.			
15.	<p>31</p>		amarillo verdoso
20.			
25.	<p>32</p> <p>"</p>		"
	<p>33</p> <p>"</p>		"
	<p>34</p> <p>"</p>		"

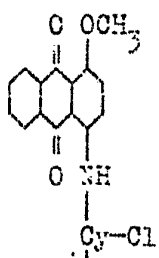
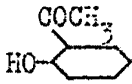
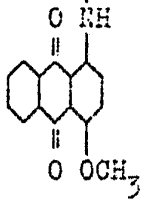
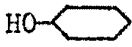
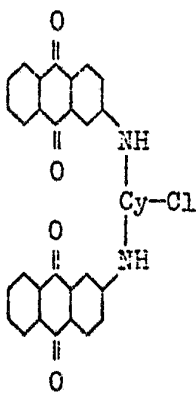
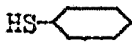
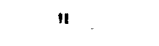

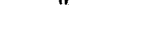

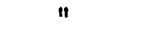
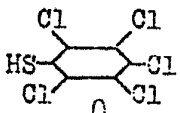
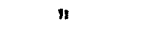
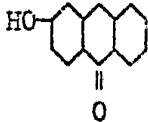


	Componente reactivo	Compuestos de hidroxilo o de mercapto	Matiz sobre el algodón
5.	<p>35</p>		amarillo
10.	<p>36</p>		"
15.	<p>37</p>		"
20.	<p>38</p>		"
25.	<p>39</p>		anaranjado dorado
	<p>40</p>		"



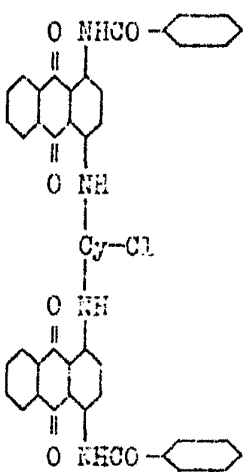
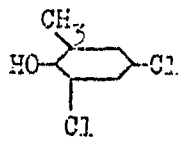
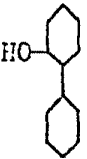
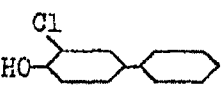
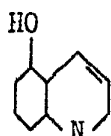
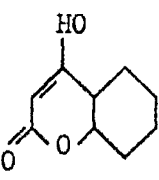
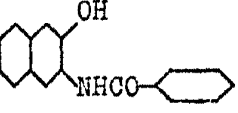
	Componente reactivo	Compuestos de hidroxilo o de mercapto	Matiz sobre el algodón
5.	<p>41</p> 		anaranjado dorado
10.	<p>42</p> 	<p>"</p> 	"
15.	<p>43</p> 	<p>"</p> 	anaranjado rojizo
20.	<p>44</p> 	<p>"</p> 	"
25.	<p>45</p> 	<p>"</p> 	"



	Componente reactivo	Compuestos de hidroxilo o de mercapto	Matiz sobre el algodón
5.	<p>46</p> 		anaranjado rojizo
10.			amarillo verdoso
15.	<p>47</p> 		"
20.	<p>48</p> 		"
25.	<p>49</p> 		"
51.	<p>50</p> 		"
52.	<p>51</p> 		"



5.
10.
15.
20.
25.

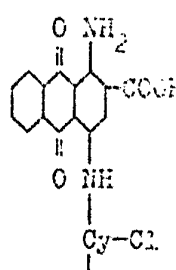
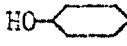
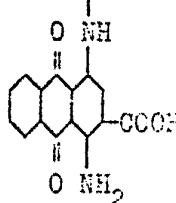
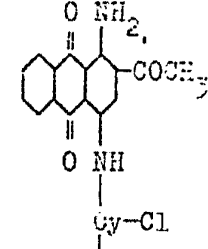
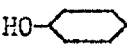
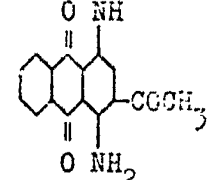
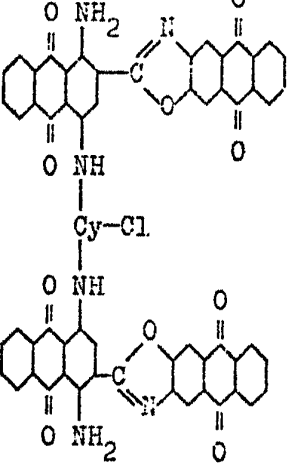
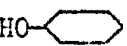
	Componente reactivo	Compuestos de hidroxilo o de mercapto	Matiz sobre el algodón
53			rojo
54	"		"
55	"		"
56	"		"
57	"		"
58	"		"



5.
10.
15.
20.
25.

	Componente reactivo	Compuestos de hidroxilo o de mercapto	Matiz sobre el algodón
59			azul
60			"
61	"		"
62	"		"
63	"		"



	Componente reactivo	Compuestos de hidroxilo o de mercapto	Matiz sobre el algodón
5.	<p>64</p> 		<p>azul gris</p>
10.			
15.	<p>65</p> 		<p>"</p>
20.			
25.	<p>66</p> 		<p>"</p>

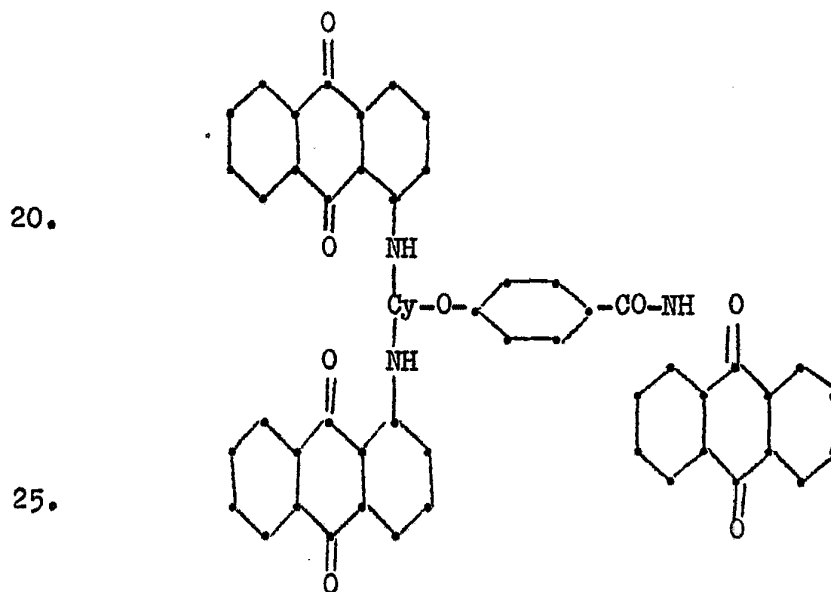
= 42 = 378940



Ejemplo 3

5,6 partes del producto de reacción de 1 mol de cloruro de triclorógeno con 2 moles de 1-amino-antraquinona se hacen reaccionar de manera análoga a la del Ejemplo 1 en 160 partes de nitrobenzono, junto con 1,4 partes de ácido 4-hidroxibenzoico y en presencia de 0,3 partes de piridina. Terminada la reacción, se deja enfriar hasta 90°, se agregan 2 partes de cloruro de tionilo y se mantiene dicha temperatura por 2 horas. Luego se extrae por evaporación en vacío el cloruro de tionilo sobrante y se trata la preparación con 2,3 partes de 1-amino-antraquinona. Se agita la mezcla reaccional por 2 horas a 125-130° y a continuación por 1 hora todavía a 155-160°, se deja enfriar hasta unos 100°, se filtra en caliente todavía y se aísla el producto de la manera ordinaria.

15. El colorante obtenido, de la constitución



tíñe el algodón con tonos amarillos, de buenas propie-

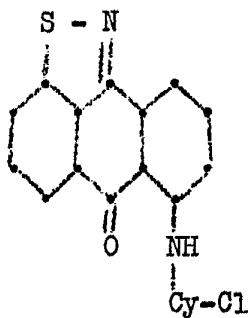


dades de solidez.

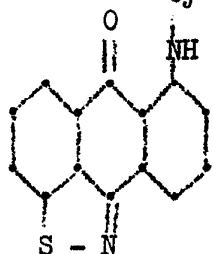
Ejemplo 4

6,2 partes del compuesto de la fórmula

5.



10.

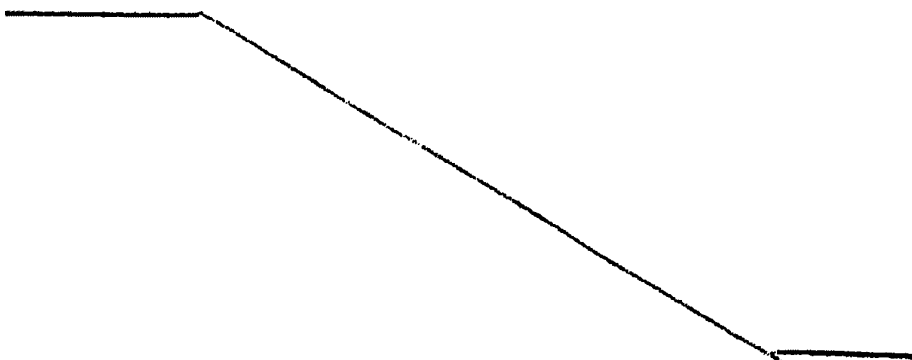


15.

se calientan en ebullición en 80 partes de nitrobenzeno, con adición de 1,5 partes de 2-nafteno y 0,3 partes de piridina y haciendo pasar una ligera corriente de nitrógeno, hasta que ya no se desprende ácido clorhídrico. Se deja entonces enfriar hasta unos 80°, se filtra, se lava con nitrobenzeno y a continuación con metanol y se seca en vacío a unos 80°.

20.

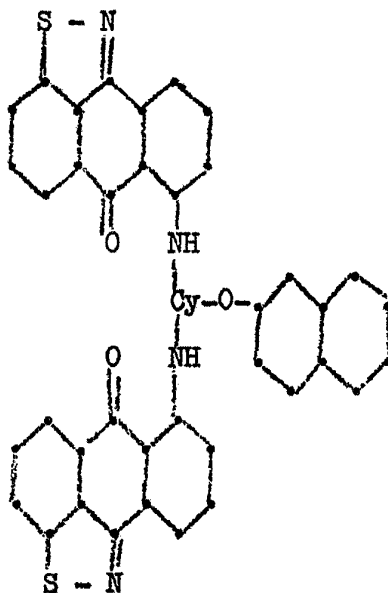
El colorante obtenido de la fórmula



378940



5.



10.

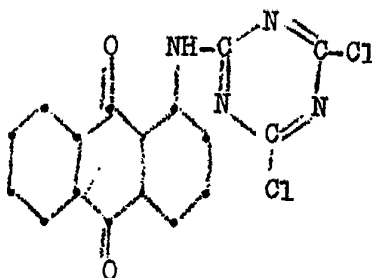
tiñe el cloruro de polivinilo con matices amarillos de excelentes propiedades de resistencia a la migración.

15. Si en lugar del 2-nafteno se emplean partes equivalentes de 2-hidroxi-antraquinona, se obtiene un colorante amarillo de propiedades igualmente buenas.

Ejemplo 5

20. Agitando y a 60°, se trata en el curso de una hora con 93,5 partes de dietilanilina la mezcla de 148 partes de cloruro de triclorógeno, 90 partes de 1-aminoantraquinona y 960 partes de nitrobenzeno. Después de 22 horas de agitación a 65-70°, se separa por filtración el producto de la reacción, se le lava con nitrobenzeno, acetona, ácido clorhídrico diluido, agua y otra vez con acetona y se le seca. Se obtienen 143 partes, correspondientes al 96% de la teoría, de un producto amarillo de la fórmula

25.

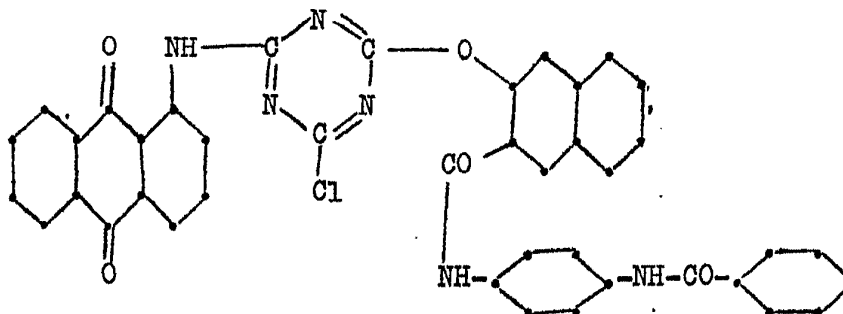


5.

Este producto cristaliza del *o*-diclorobenceno en grandes placas amarillas.

10. Se agitan a 120-125°, durante 17 horas 37,1 partes de este producto, 39,0 partes de 1-(2'-hidroxinaftoil-3')-amino-benzoil-4-benzoilaminobenceno, 600 partes de nitrobenzeno y 47 partes de dietilanilina. Efectuando la elaboración final de la manera que se ha descrito, se obtienen 61,7 partes (86 % de la teoría) del producto de reacción de la fórmula

15.



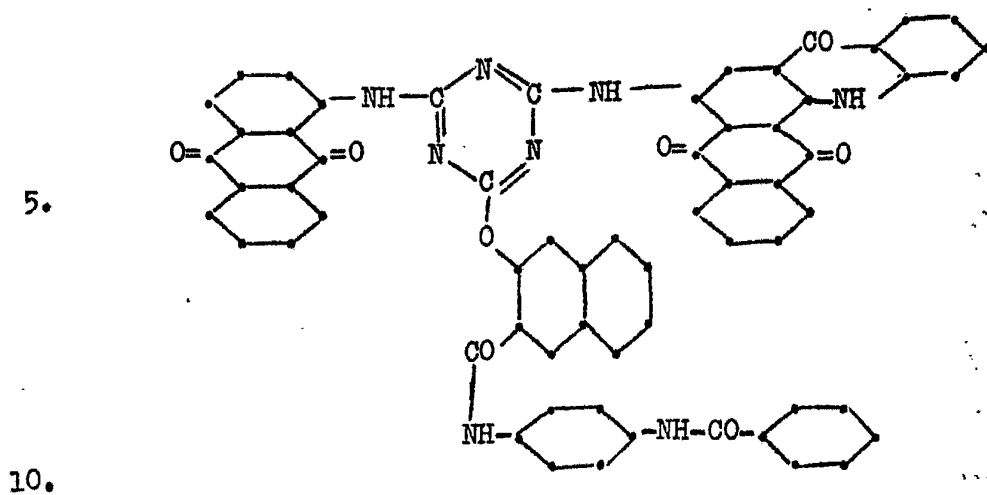
20.

25. Se agitan a 150°, durante 3 horas, 36 partes del producto anterior, 17 partes de 2-amino-3,4-ftalolilacridona y 300 partes de fenol. La fusión, enfriada hasta 90°, se trata con 300 partes de piridina y, después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente, se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava con piridina y metanol y se le seca. Corresponde a la

378940



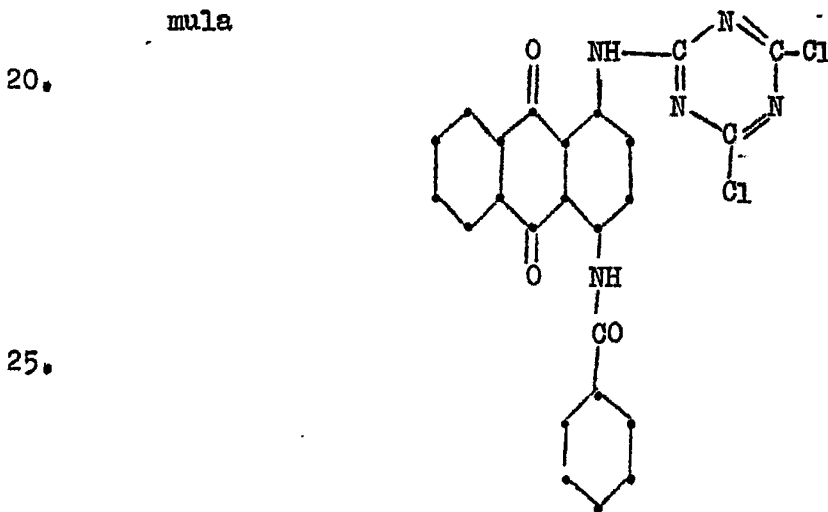
fórmula



y tiñe el algodón, en tina de color burdeos, con matices de un verde oliváceo.

Ejemplo 6

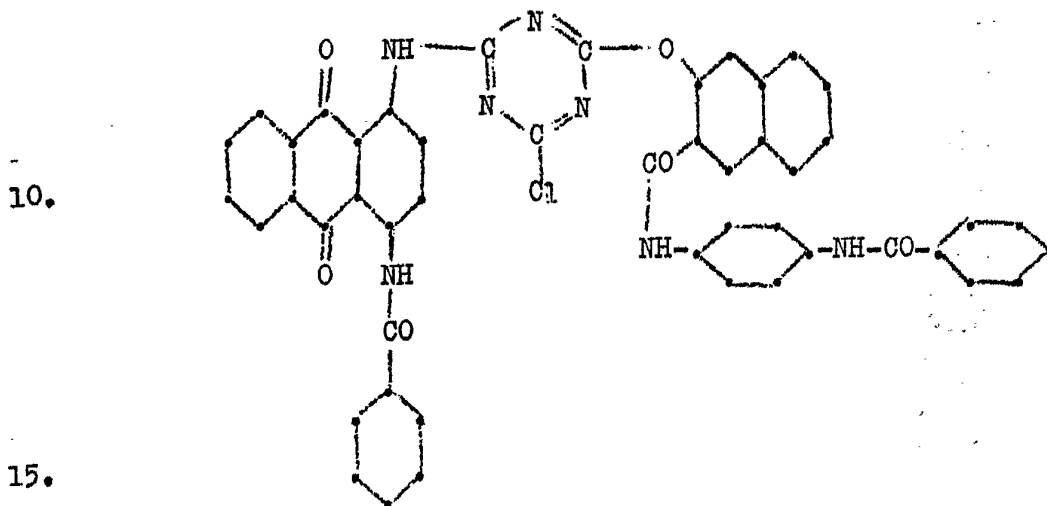
15. Por reacción de 74 partes de cloruro de tricianógeno con 68,4 partes de 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona en 480 partes de nitrobenceno y con adición de 47 partes de dietilanilina, según las indicaciones del primer párrafo del Ejemplo 5, se obtiene el producto de la fórmula



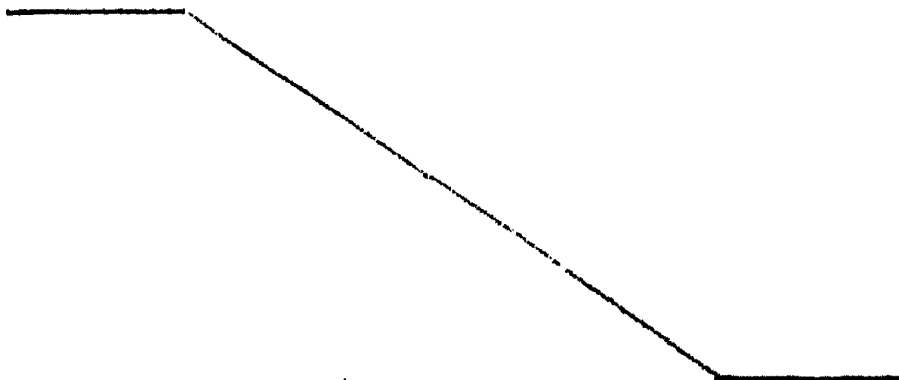
378940

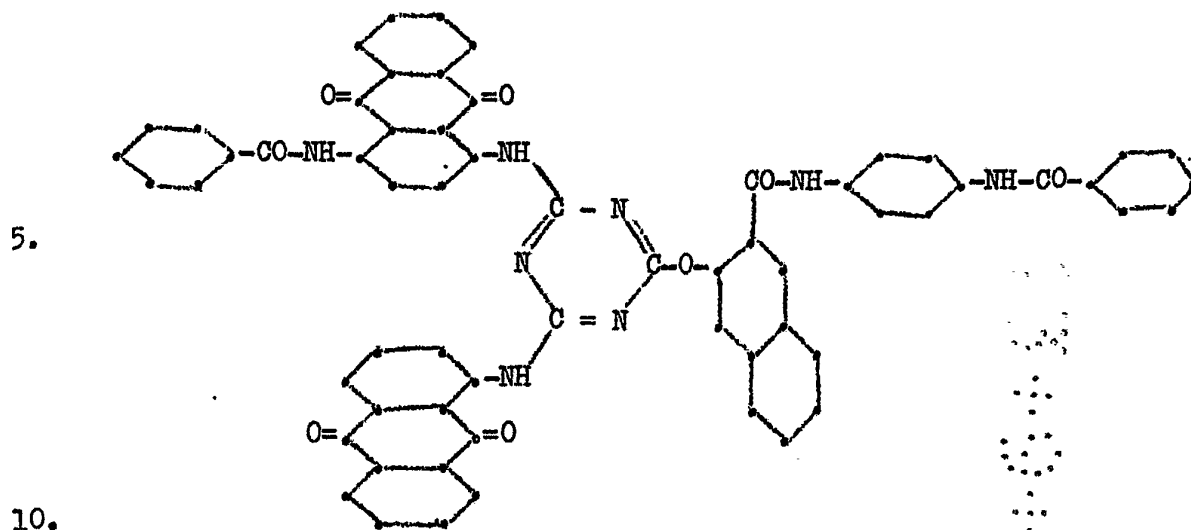


5. Se agitan a 120°, durante 17 horas, 9,8 partes de este producto, 7,8 partes de 1-(2'-hidroxinaftoil-3')-amino-4-benzoilaminobenceno, 130 partes de nitrobenceno y 14 partes de dietilanilina y se aísla el producto de la reacción tal como se ha indicado antes. Este producto corresponde a la fórmula



20. Se agitan a 150°, durante 3 horas, 4,2 partes de dicho producto con 1,4 partes de 1-aminoantraquinona y 30 partes de fenol y se separa el colorante por el método del Ejemplo 5. Este colorante, en tina de color burdeos, tñe el algodón con tonos anaranjados opacos y corresponde a la fórmula





Prescripción tintórea:

Se tina 1 parte de colorante con 10 volúmenes de lejía sódica de 36° Bé y 5 partes de hidrosulfito sódico en 200 partes de agua a 50-70°; Se agrega esta tina madre a un baño tintóreo que en 2000 partes de agua contiene 5 volúmenes de lejía sódica de 36° Bé y 3,7 partes de hidrosulfito sódico y, a 40°, se introducen 100 partes de algodón. Al cabo de 10 minutos se añaden 15 partes de cloruro sódico y al cabo de 20 minutos otras 15 partes más y se tiñe a 40° durante 45 minutos. Luego se exprime el algodón, se le oxida y se le somete al acabado ordinario.

Tinción con pigmento

Se mezclan 5 partes del colorante indicado en el Ejemplo 2 con 95 partes de ftalato de dioctilo y se muele la mezcla en un molino de bolas hasta que las partículas del colorante son inferiores a 3 micras.

Se mezclan 0,8 partes de esta pasta de ftalato de dioctilo con 13 partes de cloruro de polivinilo, 7 partes de ftalato de dioctilo y 0,1 parte de estearato

378940



de cadmio y luego se lamina a 140^o en la calandria de dos rodillos.

5. Se obtiene un material teñido de amarillo verdoso, con buenas propiedades de migración y buena solidez a la luz.

10. Si en lugar del colorante indicado antes se emplea el del Ejemplo 9 y se procede igual en lo demás, se obtiene un material teñido de amarillo verdoso, con buenas propiedades de migración y de resistencia a la luz.

15. Si en vez del colorante indicado antes se emplean los productos de reacción del Ejemplo 1, ejemplos 1, 40, 41 o 45 de la tabla, y se procede igual en lo demás, se obtienen materiales con propiedades de solidez a la migración y a la luz igualmente buenas.

Tinción de barnices

20. Se muelen en un molino de bolas 40 partes de un barniz de nitrocelulosa, 2,375 partes de dióxido de titanio y 0,125 partes del colorante nº 39, durante 16 horas, y al barniz resultante se extiende en capa tenue sobre una hoja de aluminio. Da una tintura anaranjada de excelente solidez a la luz.

25. Se obtienen tinturas de barniz anaranjadas o rojas, con propiedades de resistencia a la luz igualmente buenas, empleando los colorantes de los ejemplos 41 o 45 de la tabla.

= . =

N O T A

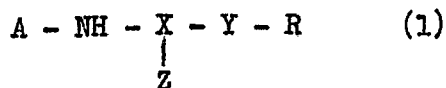
Descrito el objeto del presente invento, se de-

378940



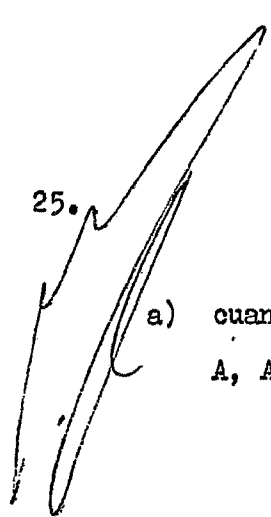
claran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 6152/69 del 23 de Abril de 1969 y 3270/70 del 5 de Marzo de 1970.

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina de la fórmula general



en la que

10. A significa un radical tinable;
X significa un radical heterocíclico con tres átomos de nitrógeno cíclicos, el cual está ligado al grupo -NH por un átomo de carbono cíclico;
15. Y significa un átomo de oxígeno o de azufre;
R significa un radical aromático carente de grupos azoicos, el cual está ligado al átomo de oxígeno o de azufre Y por un átomo de carbono del núcleo aromático; pero cuando R representa un radical aromático heterocíclico, éste es un radical aromático heterocíclico de 6 miembros a lo menos; y
20. Z significa un radical -NH-A' o un radical -Y-A' (donde Y tiene el mismo significado que antes y A' representa un radical tinable),
con las limitaciones siguientes:
25. a) cuando Z representa un grupo -NH-A', los símbolos A, A' y X tienen el significado general que se les



378940



- ha asignado antes, Y es un átomo de oxígeno y R representa un radical fenílico, éste es un radical fenílico que contiene substituyentes hidrosolubilizantes, o bien un radical fenílico que está substituido por radicales que en total tienen un peso molecular superior a 138, o bien un radical fenílico con más de 8 átomos de carbono; pero dichas limitaciones no rigen siempre que A represente un radical metoxiantraquinónico o un radical antraquinónico que contenga átomos de halógeno; y
5. b) cuando Y representa un átomo de azufre, R representa un radical alfa-naftílico insubstituido y Z representa un radical -NH-A', los símbolos A y A' no son radicales antraquinónicos-(2) insubstituidos,
10. 15. caracterizado por condensarse compuestos heterocíclicos provistos de tres átomos de nitrógeno cíclicos, compuestos que contienen a lo menos dos substituyentes fáciles de desdoblar, con quinonas policíclicas, que contienen grupos condensables, y compuestos de hidroxilo o mercapto aromáticos.
- 20.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de colorantes de la fórmula (1) en los que A significa un radical antraquinónico,

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, para la preparación de colorantes de la fórmula (1) en los que A y A' significan radicales antraquinónicos.

25.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, para la preparación de colorantes de la fórmula (1)

378940



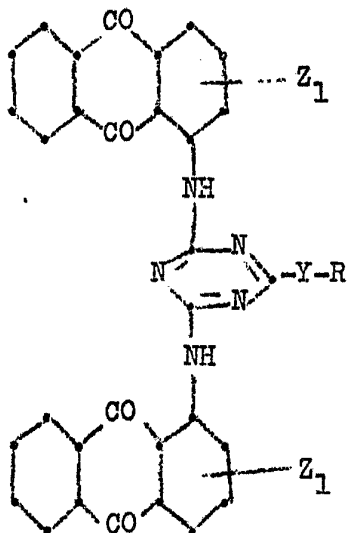
en los que A y A' significan radicales iguales.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, para la preparación de colorantes de la fórmula (1) en los que X significa un radical 1,3,5-triacínico.

5. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, para la preparación de colorantes de la fórmula (1) en los que R tiene un radical bencénico, naftalínico o antraquinónico.

10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se preparan colorantes de la fórmula

15.



20.

en la que

Y tiene el mismo significado que antes;

Z₁ representa un átomo de hidrógeno o de halógeno;

y

R significa un radical bencénico (que puede estar

25. *[Handwritten scribbles and lines]*

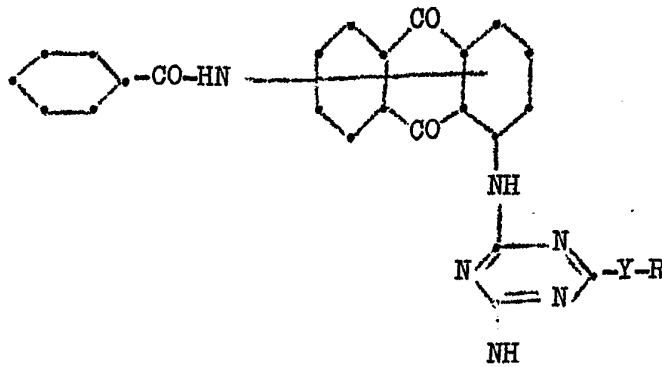


sustituido por átomos de halógeno, grupos de hidroxilo o carboxilo o radicales de alquilo, arilo, aralquilo, carbonamido o carboalcoxilo), un radical heterocíclico o un radical antraquinónico.

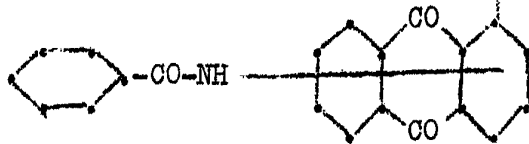
5.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se preparan colorantes de la fórmula

10.



15.



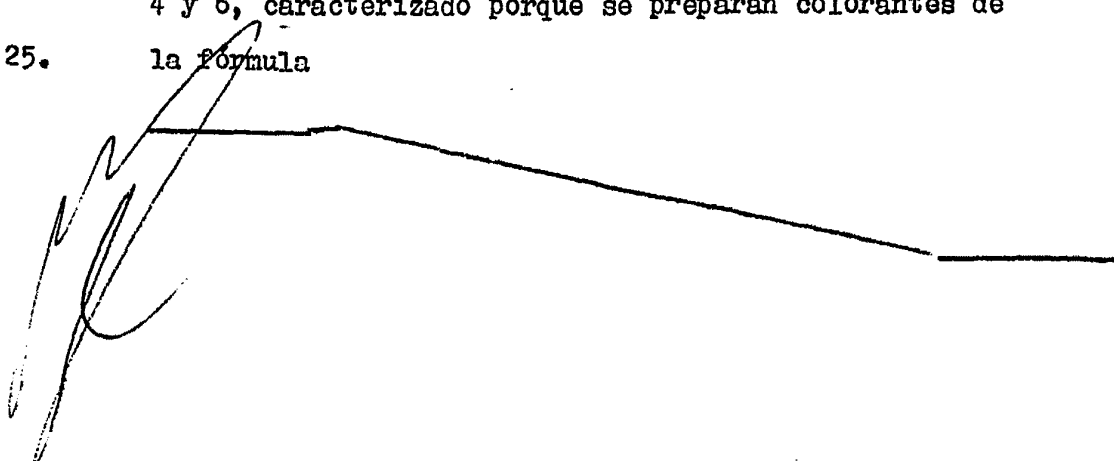
20.

en la que

Y y R tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

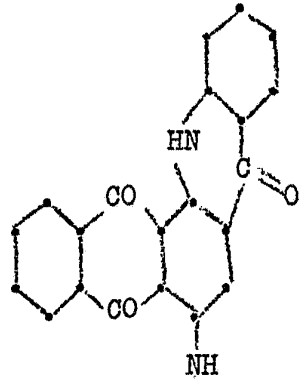
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4 y 6, caracterizado porque se preparan colorantes de la fórmula

25.

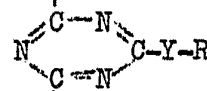




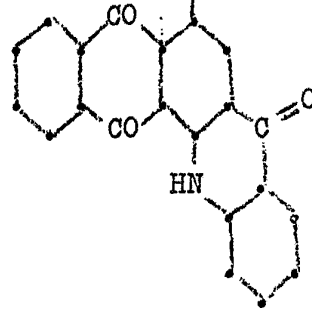
5.



10.



15.

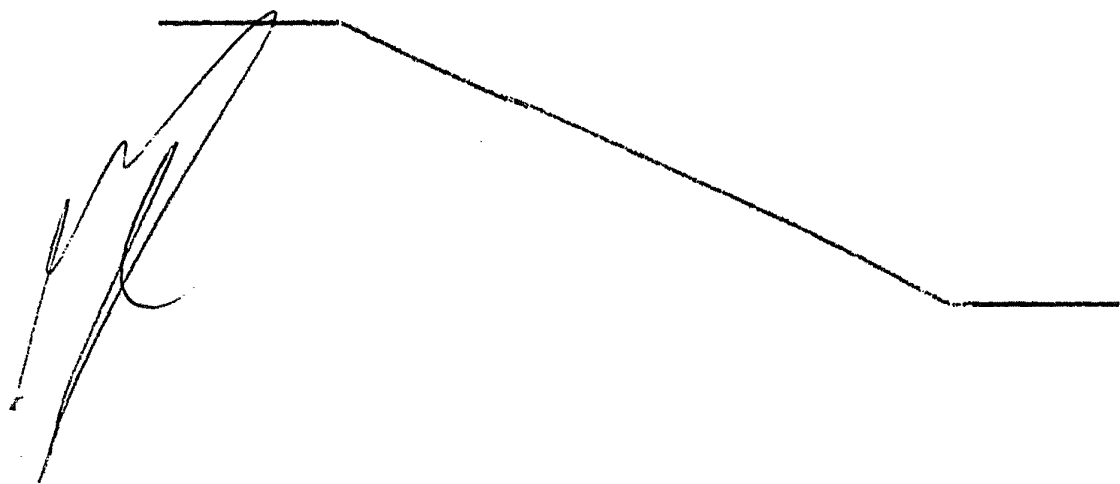


en la que

Y y R tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

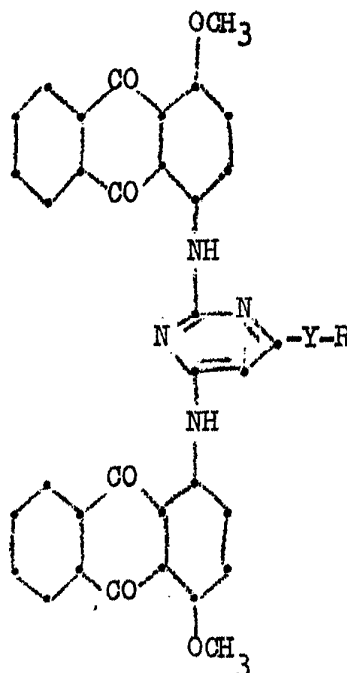
20.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se preparan colorantes de la fórmula





5.



10.

en la que

Y y R tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

15.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse pasar durante la condensación una corriente de gas inerte por la mezcla.

12. Procedimiento para la preparación de colorantes de tina.

20.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 55 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Abril de 1970.

P.a. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

Handwritten signatures and scribbles, including a large signature on the left and a signature over the printed name 'JOSE F. NIETO' on the right.