

SECRET	ACIC
CLASIFICACION	609
SERIAL	6

384846



**Memoria descriptiva**

384846

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VORMALS  
MEISTER LUCIUS & BRUNING

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

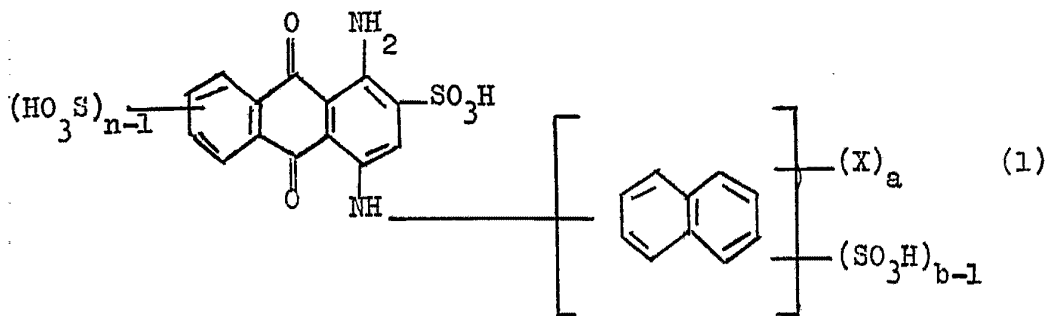
con domicilio en Frankfurt/Main, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE  
ANTRAQUINONA SOLUBLES EN AGUA"  
(Clase Internacional C09b)

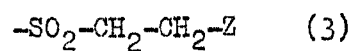
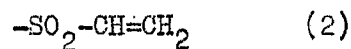
29.9.1970



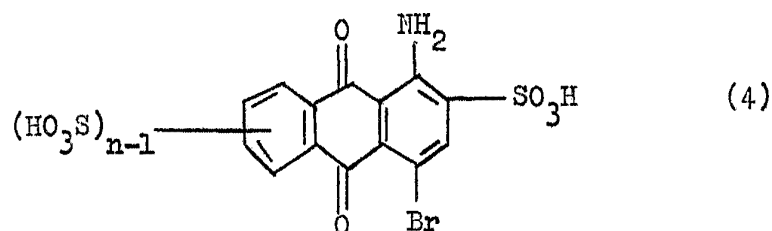
Se ha encontrado que se pueden preparar nuevos colorantes de antraquinona solubles en agua, los cuales en forma del ácido libre corresponden a la fórmula general (1)



en la cual X representa un grupo de la fórmula (2) o de la fórmula (3)



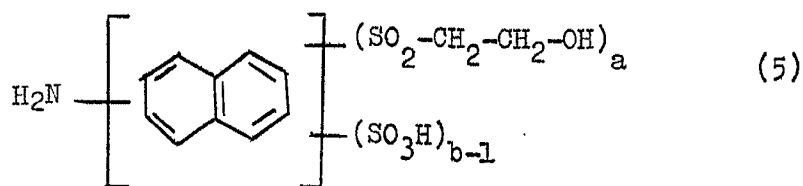
15 en que Z significa un radical orgánico o inorgánico susceptible de ser separado por agentes alcalinos, o hidroxilo; a representa el número 1 ó 2; y b y n representan números de 1 hasta 3, haciendo reaccionar ácidos 4-bromo-1-amino-antraquinón-sulfónicos de la fórmula (4)



en que n significa un número de 1 hasta 3, con naftilaminas de la fórmula (5)

30

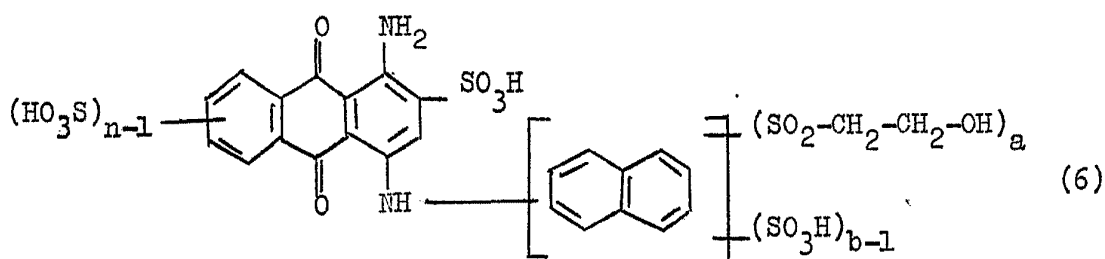
384846



5

en que a y b tienen los significados más arriba citados, entre aproximadamente 20 y aproximadamente 100°C, preferiblemente entre aproximadamente 50° y aproximadamente 70°C, con valores de pH entre aproximadamente 7 y aproximadamente 11 en un medio acuoso-orgánico, o preferiblemente en un medio puramente acuoso, en presencia de agentes fijadores de ácido, preferiblemente en presencia de catalizadores, tales como por ejemplo sales de cobre monovalentes y cobre metálico, y transformando los compuestos de antraquinona obtenidos de la fórmula general 6

15



20

en que a, b y n tienen los significados precedentemente citados, eventualmente por esterificación, tratamiento con álcalis y reacción con dialcohilaminas o con sales del ácido tiosulfúrico, de manera de por sí conocida, en colorantes de antraquinona de la fórmula (1), en los que X representa un grupo de la fórmula (2) o de la fórmula (3)

25

Como radicales Z orgánicos o inorgánicos susceptibles de ser separados por agentes alcalinos, se pueden citar, por ejemplo, los siguientes: grupos de ésteres de ácidos alco

30

384846



hilsulfónicos o grupos de ésteres de ácidos arilsulfónicos, tales como por ejemplo los grupos metilsulfoniloxi o para- toluensulfoniloxi, grupos aciloxi, tales como por ejemplo el grupo acetoxi o el grupo 3-sulfobenziloxi, grupos dial-  
 5 cohilamino, tales como por ejemplo el grupo dimetilamino o el grupo dietilamino, y además los grupos de éster de ácido tiosulfúrico o de éster de ácido fosfórico y especial- mente el grupo de éster de ácido sulfúrico.

Para la preparación de colorantes de la fór-  
 10 mula general (1), en los cuales X representa el grupo  $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ , el grupo hidroxilo de la cadena late- ral  $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  de los colorantes de la fórmula general 6 obtenidos en primer lugar, es esterificado de manera de por sí conocida con agentes de sulfatación, tales como por  
 15 ejemplo ácido sulfúrico concentrado, ácido clorosulfónico, ácido amidosulfónico o compuestos que desprenden trióxido de azufre.

En la preparación de colorantes de la fórmu-  
 la general (1), en los cuales X representa el grupo  
 20  $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OPO}_3\text{H}_2$ , el grupo hidroxilo de la cadena late- ral  $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  de los colorantes de la fórmula gene- ral (6), obtenidos en primer lugar, es esterificado de ma- nera de por sí conocida con agentes de fosforilación, tales  
 25 como por ejemplo ácido fosfórico concentrado, ácido piro- fosfórico, ácido metafosfórico, ácido polifosfórico, éste- res alcohólicos o ésteres alcohólicos ácidos de ácidos fos- fóricos condensados, mezclas de ácido fosfórico y óxido de fósforo pentavalente, o con oxiclорuro de fósforo.

En la preparación de colorantes de la fórmula ge-  
 30 neral (1), en los cuales Z significa un grupo de ésteres de



ácidos alcohilsulfónicos o de ésteres de ácidos arilsulfónicos o un grupo aciloxi, el grupo hidroxilo de la cadena lateral  $-SO_2-CH_2-CH_2-OH$  de los colorantes de la fórmula general (6) obtenidos en primer lugar, es esterificado de manera de por sí conocida con cloruros de ácidos alcohilsulfónicos o arilsulfónicos, tales como por ejemplo cloruro de ácido metansulfónico o cloruro de ácido para-toluénsulfónico, o con cloruros de ácidos carboxílicos, tales como por ejemplo cloruro de acetilo o cloruro de 3-sulfobenzoilo.

Colorantes de la fórmula general (1), en los cuales X significa el grupo  $-SO_2-CH=CH_2$ , se preparan de manera de por sí conocida, en una etapa de reacción adicional, a partir de colorantes de la fórmula general (1), en los cuales X representa un grupo de la fórmula (3), por tratamiento con agentes con efecto alcalino, tales como por ejemplo carbonato de sodio, o hidróxido de sodio.

Colorantes de la fórmula general (1), en los cuales Z representa un grupo de éster de ácido tiosulfónico o un grupo dialcoholamino, son preparados en etapas de reacción adicionales, de manera de por sí conocida, a partir de colorantes de la fórmula general (1), en los cuales X representa el grupo (2), por reacción con sales del ácido tiosulfúrico, tales como por ejemplo tiosulfato de sodio, o por reacción con dialcoholaminas, tales como por ejemplo dimetilamina o dietilamina.

Como ácidos 4-bromo-1-amino-antraquinón-sulfónicos de la fórmula (4) apropiados según el procedimiento, se pueden citar, por ejemplo:

Ácido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2,5,8-trisulfónico, ácido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2,5-disulfónico,



ácido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2,6-disulfónico, ácido  
4-bromo-1-aminoantraquinón-2,8-disulfónico y especialmente  
ácido 4-bromo-1-aminoantraquinón-2-sulfónico. También se  
pueden utilizar mezclas de tales ácidos 4-bromo-1-aminoan-  
traquinón-sulfónicos.

5

Compuestos de naftaleno de la fórmula (5) apro-  
piados son, por ejemplo, 1-amino-4-(beta-hidroxietilsulfo-  
nil)-naftaleno, 1-amino-5-(beta-hidroxietilsulfonil)-naf-  
taleno, 1-amino-6-(beta-hidroxietilsulfonil)-naftaleno, 1-  
amino-7-(beta-hidroxietilsulfonil)-naftaleno, 2-amino-5-  
(beta-hidroxietilsulfonil)-naftaleno, 2-amino-6-(beta-hi-  
droxietilsulfonil)-naftaleno, 2-amino-7-(beta-hidroxietil-  
sulfonil)-naftaleno, 2-amino-3-(beta-hidroxietilsulfonil)-  
naftaleno, 3-amino-1,5-bis-(beta-hidroxietilsulfonil)-naf-  
taleno, 1-amino-3,6-bis-(beta-hidroxietilsulfonil)-nafta-  
leno, 2-amino-6,8-bis-(beta-hidroxietilsulfonil)-naftaleno,  
ácido 1-amino-5-(beta-hidroxietilsulfonil)-naftalén-7-sul-  
fónico, ácido 1-amino-7-(beta-hidroxietilsulfonil)nafta-  
lén-4-sulfónico, ácido 2-amino-6-(beta-hidroxietilsulfo-  
nil)-naftalén-3-sulfónico, ácido 2-amino-8-(beta-hidroxie-  
tilsulfonil-naftalén-6-sulfónico o ácido 2-amino-6,8-bis-  
(beta-hidroxietilsulfonil)-naftalén-3-sulfónico.

10

15

20

25

30

Los compuestos de partida de las fórmulas (4) y  
(5) se escogen de tal modo que los colorantes de la fórmu-  
la (1) preparados de acuerdo con el procedimiento poseen  
1 hasta 6 grupos hidrosolubilizantes, tales como por ejem-  
plo grupos de ácido sulfónico, grupos de éster de ácido  
sulfúrico, grupos de éster de ácido tiosulfúrico o grupos  
de éster de ácido fosfórico, pero preferiblemente, 2 a 4  
de tales grupos.

384846



Agentes fijadores de ácido apropiados, que se utilizan en la reacción según el procedimiento de los ácidos 4-bromo-1-amino-antraquinón-sulfónicos de la fórmula (4) con los compuestos de naftaleno de la fórmula (5) son, por ejemplo, carbonatos o bicarbonatos alcalinos, tales como carbonato o bicarbonato de sodio y de potasio, hidrógeno-fosfato disódico, acetato de sodio o bases orgánicas terciarias, tales como piridina, picolinas, lutidinas, trietilamina o dimetilanilina.

En la reacción según el procedimiento, de los ácidos 4-bromo-1-amino-antraquinón-sulfónicos de la fórmula (4) con los compuestos de naftilamina de la fórmula (5) en medio acuoso-orgánico, se pueden emplear como componentes disolventes orgánicos, por ejemplo, alcoholes inferiores monovalentes y polivalentes, tales como metanol, etanol, propanol, butanol o glicol, además dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-metil-acetamida, N-metil-pirrolidona o piridina.

El aislamiento de los colorantes de antraquinona de la fórmula general (1), que se pueden obtener de acuerdo con los procedimientos descritos, tiene lugar por precipitación salina, por ejemplo con cloruro de sodio o de potasio, o por secado por pulverización de la mezcla de preparación.

Los nuevos colorantes de antraquinona de la fórmula general (1) citada son muy apropiados para teñir y estampar diferentes materiales, tales como por ejemplo, cuero, lana, seda, fibras de poliamida o de poliuretano, pero especialmente de materiales que contienen fibras de celulosa, tales como por ejemplo algodón, viscosa y lino.



Em este caso, estos se pueden emplear de acuerdo con los procedimientos de tinción y de estampación generalmente habituales en la técnica para colorantes reactivos, y proporcionan sobre materiales fibrosos de celulosa, en presencia de agentes alcalinos, tinciones y estampaciones intensas, transparentes de color azul hasta azul-verde con muy buenas solidezces en húmedo y buena solidez frente a la luz.

Ejemplo 1. 33,1 partes en peso de ácido 2-amino-8-(beta-hidroxietilsulfonil)-naftalén-6-sulfónico son disueltos, con adición de bicarbonato de sodio hasta reacción neutra, en 150 partes en peso de agua. A continuación se añaden sucesivamente 44,7 partes en peso de ácido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico (al 88,5%), 0,6 partes en peso de cloruro de cobre monovalente, 0,2 partes en peso de polvo de cobre y 34 partes en peso de bicarbonato de sodio, se agita la mezcla de reacción durante una hora a la temperatura ambiente, se calienta luego lentamente hasta 65°C y se agita a 65°C, hasta que está terminada la condensación. El colorante es precipitado desde la solución obtenida por acidificación con ácido clorhídrico y adición de cloruro de potasio, es purificado por disolución en agua y precipitación por segunda vez con ácido clorhídrico y cloruro de potasio, y a continuación es secado. Estampado sobre algodón en presencia de agentes con efecto alcalino y a continuación termofijado, proporciona un dibujo de estampación de color azul-verde sólido frente al lavado y frente a la luz.

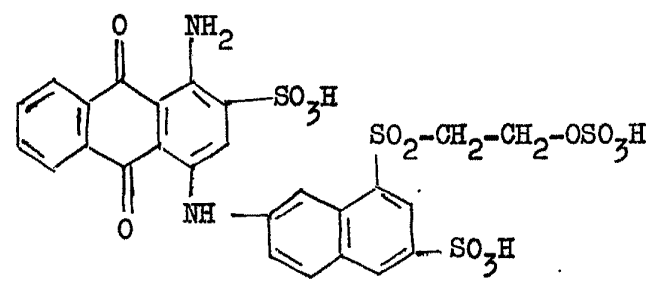
Para la transformación en los ésteres de ácido sulfúrico se incorporan 50 partes en peso del colorante obtenido en 185 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado, y se agita hasta que la totalidad se ha disuelto. Esta



solución es introducida con agitación, a continuación, en una mezcla de 450 partes en peso de hielo y 50 partes en peso de agua. El colorante de éster formado es sometido a precipitación salina con cloruro de potasio, es separado por filtración, es disuelto en 500 partes en peso de agua con adición de bicarbonato de sodio hasta pH 5,5, es sometido nuevamente a precipitación salina con cloruro de potasio, es filtrado de nuevo, y a continuación es secado.

El colorante obtenido muestra una muy buena solubilidad en agua y es apropiado como colorante de estampación y especialmente como colorante de tinción. A partir de baños de tinción que contienen sal se obtiene de este modo, en frío o en caliente, con ayuda de agentes con efecto alcalino, sobre fibras de celulosa natural o regenerada, tinciones intensas de color azul-verde con solidez en húmedo desde buenas hasta muy buenas y muy buena solidez frente a la luz.

El colorante en forma de su ácido libre, corresponde a la fórmula



En comparación con los colorantes de constitución más comparable conocidos a partir de la memoria de patente alemana 965.902, ejemplo 14 y ejemplo 48, el colorante presente se caracteriza por una mejor solubilidad en

29.9.70

384846

23 OCT 1970

agua, una mejor estabilidad de pastas de estampación y de baños de tinción ajustados alcalinamente así como una mejor afinidad a la impregnación.

5 Ejemplo 2. 25,9 partes en peso de 2-amino-8-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno (al 97%) son mezcladas con agitación con 250 partes en peso de agua, 34 partes en peso de bicarbonato de sodio, 44,7 partes en peso de ácido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico (al 85,5%), 0,6 partes en peso de cloruro de cobre monovalente y 0,2 partes en peso de polvo de cobre son agitadas durante una hora a la 10 temperatura ambiente. Después de esto, se calienta la mezcla de reacción lentamente a 65°C y se agita a esta temperatura, hasta que está terminada la condensación. A continuación se separa por filtración el colorante resultante y se le lava a fondo con solución diluida de cloruro de sodio. La torta húmeda de filtración se disuelve entonces bajo calentamiento en 500 partes en peso de agua, se precipita de nuevo el colorante por adición de 12 partes en peso de ácido clorhídrico al 37%, se filtra por segunda vez, se 15 lava nuevamente a fondo con solución diluida de cloruro de sodio, y se seca. 20

Para la transformación en el éster de ácido sulfúrico se incorporan 30 partes en peso del colorante obtenido en 120 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado, y se agita hasta que se ha disuelto la totalidad. Esta solución es introducida con agitación, a continuación, en 25 una mezcla de 750 partes en peso de hielo y 750 partes en peso de solución al 10% de cloruro de potasio, el colorante de éster separado es filtrado y es lavado con solución al 10% de cloruro de potasio. Se disuelve la torta de fil- 30

29.9.70

384846

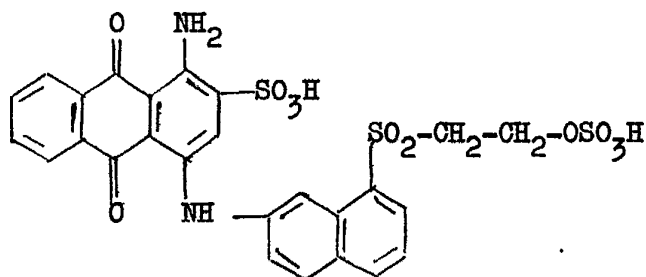


tracción húmeda en 500 partes en peso de agua con adición de carbonato de sodio hasta pH 5, se precipita nuevamente el colorante por adición de cloruro de potasio, se filtra y se seca.

5 El colorante obtenido es apropiado como colorante de estampación y como colorante de tinción. Teñido a partir de baños de tinción que contienen sal, en frío o en caliente, con ayuda de agentes con efecto alcalino sobre fibras de celulosa natural o regenerada, proporcionan tinciones de color azul con solidez en húmedo desde buenas hasta muy buenas y buena solidez frente a la luz.

El colorante, en forma del ácido libre, posee la fórmula

15



20

Se obtienen colorantes con propiedades de tinción ampliamente análogas si, en el ejemplo precedente, en lugar de la 2-amino-8-(beta-hidroxietilsulfonil)-naftaleno se emplean cantidades equivalentes de las naftilaminas de la fórmula general (5) indicadas en la tabla siguiente, o en lugar del ácido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico se emplean cantidades equivalentes de los ácidos 4-bromo-1-amino-antraquinón-sulfónicos de la fórmula general (4) también indicadas en la tabla:

30

384846



Naftilamina de la fórmula (5)	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-sulfónico de la fórmula (4)	Tono de color
1-amino-4-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Azul
1-amino-5-(beta-hidroxi-etil-sulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Azul
1-amino-6-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Azul
1-amino-7-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Azul
2-amino-5-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Azul
2-amino-6-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Azul
2-amino-7-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Azul
1-amino-5-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2,5-disulfónico	Verde Azul
1-amino-5-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2,6-disulfónico	Verde Azul
1-amino-5-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-5,8-disulfónico	Verde Azul
1-amino-5-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2,5,8-trisulfónico	Verde Azul
3-amino-1,5-bis-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Verde Azul
1-amino-3,6-bis-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Verde Azul
2-amino-6,8-bis-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftaleno	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Verde Azul
Acido 1-amino-5-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftalén-7-sulfónico	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Verde Azul
Acido 1-amino-7-(beta-hidroxi-etilsulfonil)-naftalén-4-sulfónico	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Verde Azul

384846



	Naftilamina de la fórmula (5)	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-sulfónico de la fórmula (4)	Tono de color
	Acido 2-amino-6-(beta-hidroxietilsulfonil)-naftalén-8-sulfónico	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Verde Azul
5	Acido 2-amino-8-(beta-hidroxietilsulfonil)-naftalén-6-sulfónico	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Verde Azul
	Acido 2-amino-6,8-bis-(beta-hidroxietilsulfonil)-naftalén-3-sulfónico	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Verde Azul
10	Acido 1-amino-6-(beta-hidroxietilsulfonil)-naftalén-4-sulfónico	Acido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico	Verde Azul

Ejemplo 3. 25,1 partes en peso de 1-amino-5-(beta-hidroxietilsulfonil)-naftaleno son mezcladas con agitación con 250 partes en peso de agua, 34 partes en peso de bicarbonato de sodio, 44,7 partes en peso de ácido 4-bromo-1-aminoantraquinón-2-sulfónico (al 85,5%), 0,6 partes en peso de cloruro de cobre monovalente y 0,2 partes en peso de polvo de cobre durante una hora a la temperatura ambiente, después se calienta la mezcla de reacción lentamente a 65°C, y se agita a esta temperatura hasta que está terminada la condensación. El producto de condensación es aislado y purificado del mismo modo que se describió en el primer párrafo del Ejemplo 2.

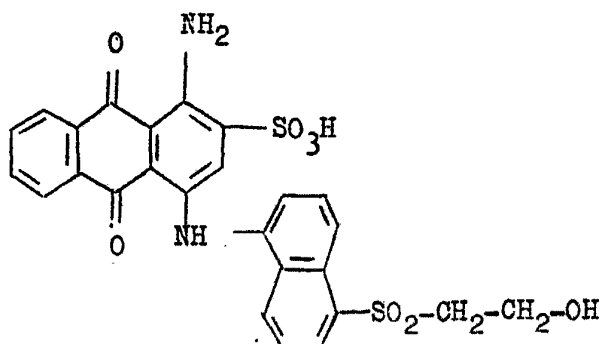
Este corresponde a la fórmula

25

384846



5



10

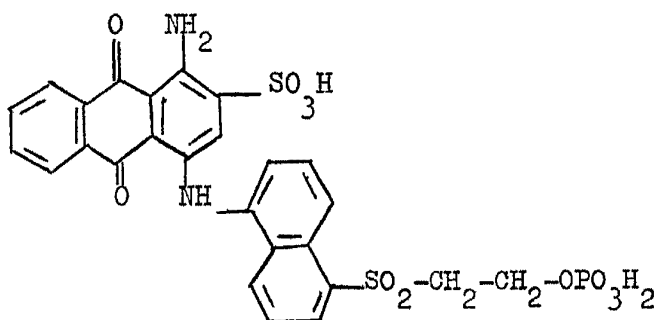
Para la transformación en el éster de ácido fosfórico, se incorporan 30 partes en peso del producto de condensación obtenido a 130 hasta 135°C en 150 partes en peso de ácido polifosfórico (con 84% de  $P_2O_5$ ). La mezcla es agitada durante 2 horas a 130 hasta 135°C. Luego se introduce la masa fundida caliente, con agitación, en 225 partes en peso de agua, se calienta durante una hora bajo reflujo a ebullición y luego se deja enfriar, separándose por cristalización el éster de ácido fosfórico del colorante. Se completa la separación por adición de solución de cloruro de sodio, se separa por filtración el colorante y se lava con solución de cloruro de sodio. La torta de filtración húmeda se disuelve luego en 400 partes en peso de agua, con adición de bicarbonato de sodio, hasta pH 5 y la solución obtenida se concentra por evaporación hasta sequedad.

El colorante obtenido es apropiado para teñir y especialmente para estampar algodón viscosa o rayón, sobre los cuales, en presencia de agentes con efecto alcalino, proporciona tinciones de color azul verdoso con solidez en húmedo desde buenas hasta muy buenas y buena solidez frente a la luz. Corresponde, en forma del ácido libre, a la fórmula

30



5



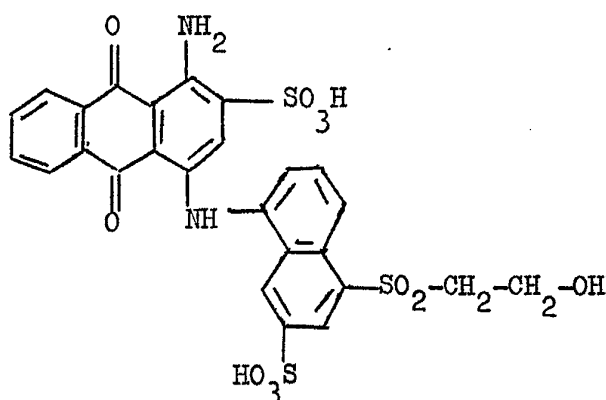
10

15

20

Ejemplo 4. 26,5 partes en peso de ácido 1-amino-5-(beta-hidroxietilsulfonil)-naftalén-7-sulfónico son disueltas en 200 partes en peso de agua con adición de lejía de sosa hasta neutralidad. A esta solución se añaden 35,5 partes en peso de ácido 4-bromo-1-amino-antraquinón-2-sulfónico (al 85,5%), 45 partes en peso de bicarbonato de sodio, 0,6 partes en peso de cloruro de cobre monovalente y 0,2 partes en peso de polvo de cobre, se agita la mezcla de reacción durante una hora a la temperatura ambiente, luego se calienta lentamente a 65°C y se agita a esta temperatura hasta que está terminada la condensación. El producto de condensación es aislado y purificado del mismo modo que se describe en el primer párrafo del Ejemplo 1. Corresponde a la fórmula:

25



30

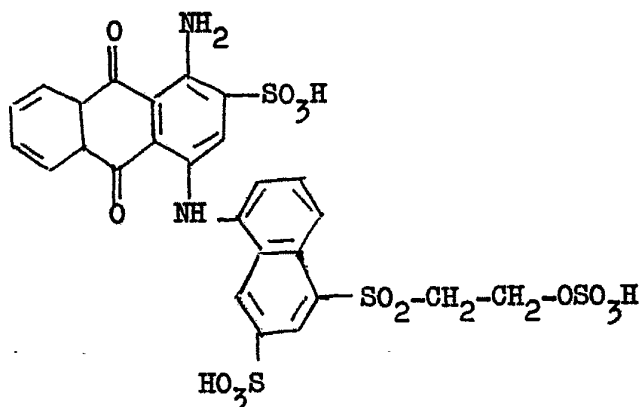
384846

23 OCT



Para la transformación en los ésteres de ácido sulfúrico, se incorporan 50 partes en peso del producto de condensación obtenido en 185 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado, y se agita hasta que se ha disuelto la totalidad. Luego esta solución es introducida con agitación en una mezcla de 450 partes en peso de hielo y 50 partes en peso de agua. El colorante de éster formado es sometido a precipitación salina con cloruro de potasio, luego es separado por filtración y es disuelto en 450 partes en peso de agua con adición de bicarbonato de sodio hasta pH 5,5. La solución obtenida es concentrada por evaporación hasta sequedad.

El colorante preparado de este modo corresponde, en forma del ácido libre, a la fórmula



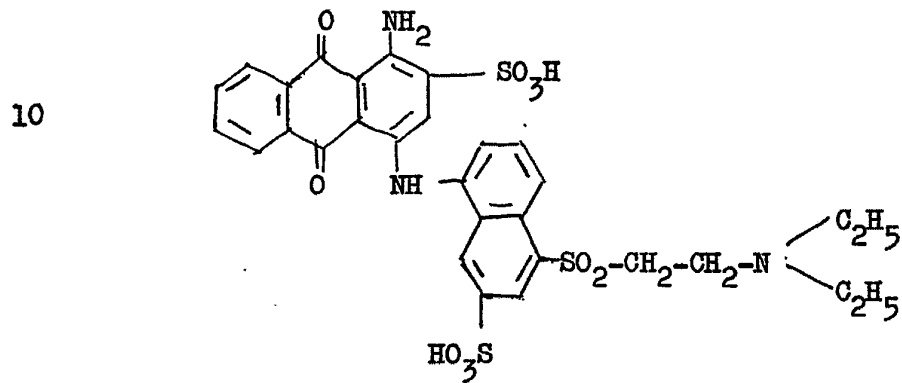
142,2 partes en peso del colorante son disueltos en 1100 partes en peso de agua a 70°C. Se enfría la solución a 40°C y se añaden 15 partes en peso de dietilamina. Luego se sigue enfriando a 25-30°C y a esta temperatura se añaden lentamente 32,5 partes en peso de lejía de sosa al 33%, hasta que se ha alcanzado el valor de pH de 12,0 hasta 12,5. Luego se agita ulteriormente durante 16 horas a 18

23

hasta 22°C. A continuación se ajusta el valor del pH de la mezcla de reacción por adición de 36 partes en peso de ácido clorhídrico al 20% a 7,8 hasta 8,3, se filtra el colorante separado, se le lava con solución de cloruro de sodio y se seca.

5

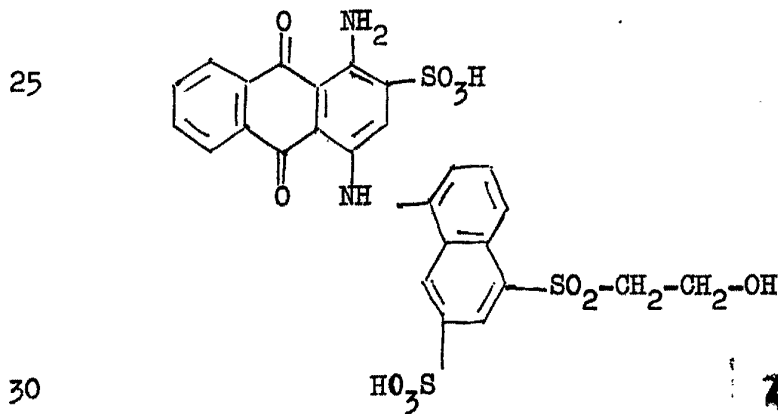
El colorante así preparado corresponde a la fórmula



Es soluble en agua con color azul y es sobresalientemente apropiado para estampar tejidos de algodón, proporcionando, en presencia de agentes con efecto alcalino, estampaciones intensas de color azul verdoso con excelentes solideces. La estabilidad de pastas de estampación ajustadas alcalinamente de este colorante es muy buena.

20

Ejemplo 5. 31,6 partes en peso del colorante de la fórmula



384846

23 00



cuya preparación se describe en el primer párrafo del Ejemplo 4, son disueltas en 150 partes en peso de piridina. En esta solución se incorporan 13,3 partes en peso de 3-sulfocloruro de ácido benzoico, subiendo la temperatura hasta

5 aproximadamente 45°C. Se calienta la mezcla de reacción adicionalmente a 90°C y se agita durante una hora a esta temperatura. Luego se separa la piridina por destilación en vacío. El residuo es disuelto bajo calentamiento con 300

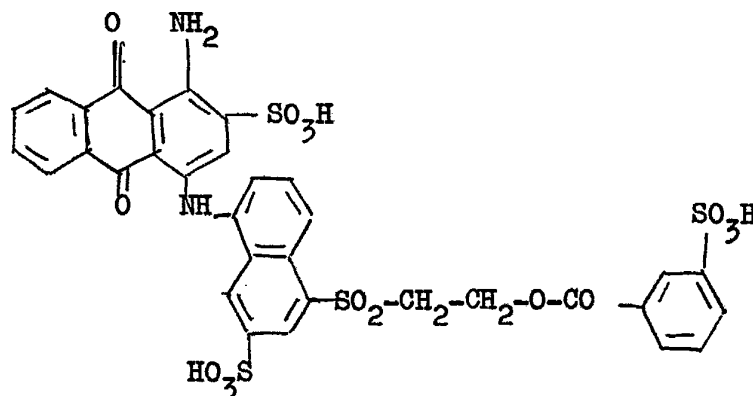
10 partes en peso de agua. A partir de la solución obtenida, el colorante es separado por precipitación salina con cloruro de sodio. Para la purificación, el colorante puede ser disuelto nuevamente en agua y ser sometido a precipitación salina por segunda vez. Después del secado se obtienen 45 partes en peso del colorante que contiene sal, que

15 se disuelve en agua con color azul verdoso y es apropiado para la tinción y la estampación de productos textiles celulósicos en presencia de agentes con efecto alcalino. Se obtienen tinciones y estampaciones de color azul verde con muy buena solidez frente al lavado.

20

El colorante corresponde a la fórmula

25



30

Se obtienen colorantes con propiedades similares

**384846**

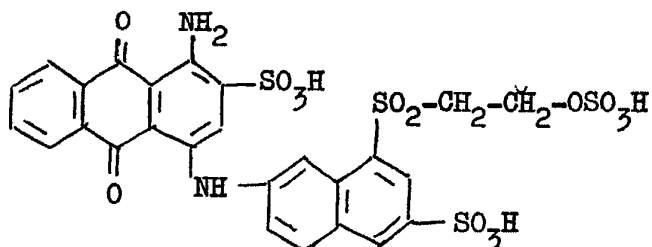
29.9.70



si, en el ejemplo precedente, en lugar de 13,3 partes en peso de 3-sulfocloruro de ácido benzoico, se emplean cantidades equivalentes de los siguientes cloruros de ácido:

5 Cloruro de acetilo, cloruro de benzoilo, cloruro de ácido metánsulfónico, o cloruro de ácido para-toluénsulfónico, pudiendo realizarse la esterificación también a temperaturas más bajas, por ejemplo entre 0 y 10°C.

10 Ejemplo 6. 35,6 partes en peso del colorante preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, de la fórmula



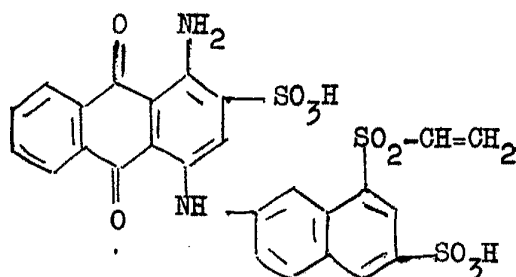
15

son disueltas en 350 partes en peso de agua. A esta solución se añaden a 25-30°C, lentamente, aproximadamente 30 partes en peso de lejía de sosa al 33%, hasta que el valor del pH llega a 12,0 hasta 12,5 y se conserva. Se agita ulteriormente durante corto tiempo, se ajusta la solución a neutralidad por adición de ácido clorhídrico, y se aísla el colorante por precipitación salina con cloruro de sodio.

20

El colorante obtenido corresponde, en forma del ácido libre, a la fórmula

25



30

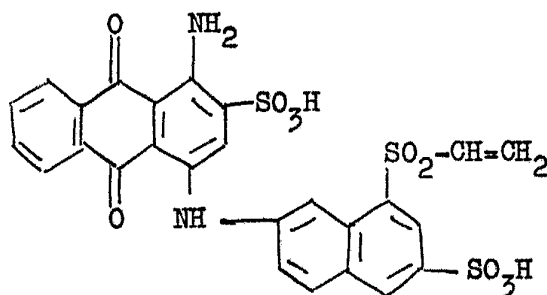
29.9.70



Es apropiado de manera sobresaliente para teñir y estampar tejidos de algodón, sobre los cuales, en presencia de agentes con efecto alcalino proporcionan tinciones y estampaciones de color azul verde con muy buena solidez frente al lavado y a la luz.

En comparación con los colorantes de constitución más comparable conocidos a partir de la memoria de patente alemana 960.534, ejemplo 6, el colorante presente tiene una mejor solubilidad en agua, una mejor estabilidad de pastas de estampación y de baños de tinción ajustados alcalinamente, así como una mejor afinidad a la impregnación.

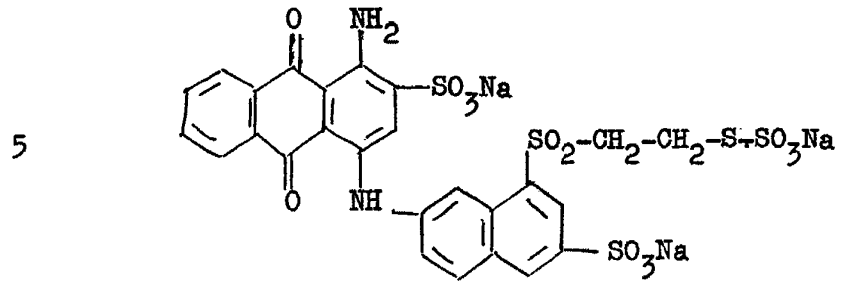
Ejemplo 7. 30,7 partes en peso del colorante vinylsulfónico de la fórmula



cuya preparación se describe en el Ejemplo 6, son añadidas a 500 partes en peso de agua y son calentadas a 50 hasta 55°C. El valor del pH es ajustado a 5,2 hasta 5,7. Después de la adición de 18,8 partes en peso de tiosulfato de sodio que contiene agua de cristalización, se mantiene el margen de pH indicado a 50 hasta 55°C hasta el final de la reacción, por adición gota a gota de aproximadamente 15 g de ácido acético al 50%. El colorante resultante es sometido luego a precipitación salina por adición de cloruro de sodio, es separado por filtración y es secado. Corresponde a

23 03 1970

la fórmula



10 Se disuelve con facilidad en agua con color azul verde y es apropiado para teñir o estampar materiales fibrosos de celulosa en presencia de agentes con efecto alcalino. Las tinciones y estampaciones obtenidas son sólidas frente al lavado y frente a la luz.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 24 de Octubre de 1.969, bajo el Nº P 19 53 600.6, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

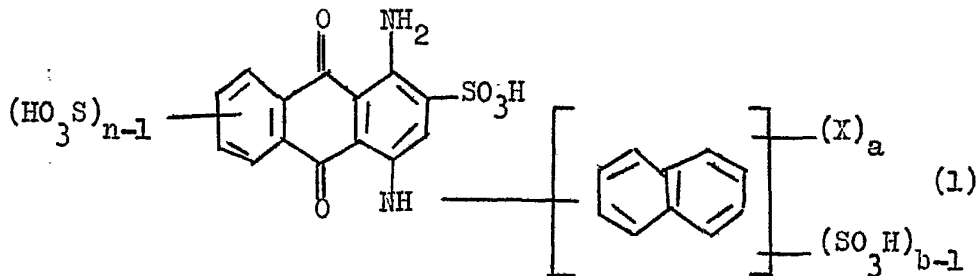
25 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1. Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona solubles en agua los cuales, en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula general

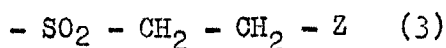
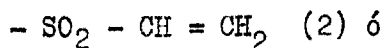
30

29.9.70

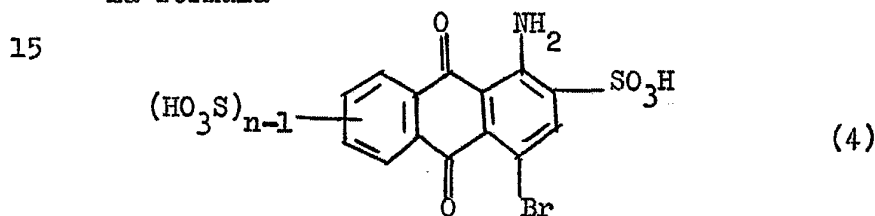
384846



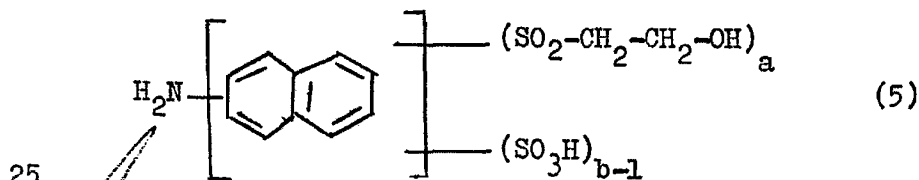
en que X significa un grupo de la fórmula



10 en que Z representa el grupo hidroxilo o un radical orgánico o inorgánico susceptible de ser separado por álcalis y en que a significa el número 1 ó 2; y b y n significan números desde 1 hasta 3, caracterizado porque se hacen reaccionar ácidos 4-bromo-1-aminoantraquinonsulfónicos de la fórmula



20 en que n significa un número desde 1 hasta 3, con naftilaminas de la fórmula

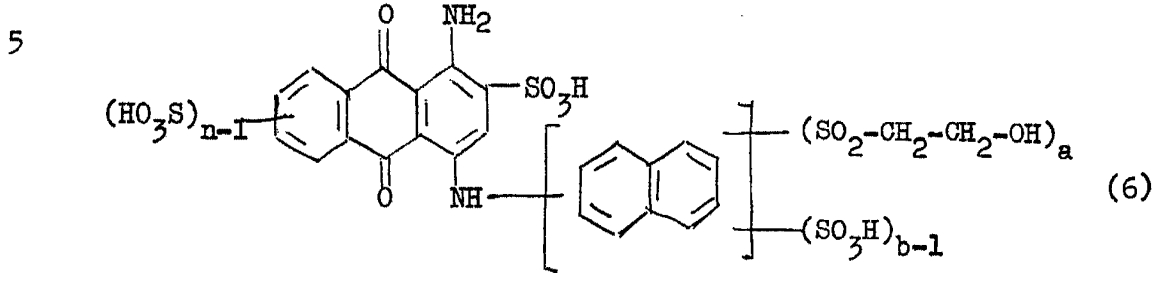


30 en que a y b tienen los significados más arriba citados, entre aproximadamente 20° y aproximadamente 100°C con valores de pH entre aproximadamente 7 y aproximadamente 11, en medio acuoso-orgánico o preferiblemente en medio pura-

384846



mente acuoso, en presencia de agentes fijadores de ácido, y se transforman los compuestos de antraquinona obtenidos de la fórmula general



10 en la que a, b y n tienen los significados precedentemente citados, eventualmente por esterificación, tratamiento con álcali y reacción con dialcoholaminas o con sales del ácido tiosulfúrico, de manera de por sí conocida, en colorantes de antraquinona de la fórmula (1), en los cuales X re-

15 presenta un grupo de la fórmula (2) o de la fórmula (3).

2. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se hacen reaccionar los compuestos de antraquinona de la fórmula general (4) allí citada, con las naftilaminas de la fórmula general (5) allí citada, en presencia de catalizadores.

20

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción en presencia de una sal de cobre y de cobre metálico.

4. Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona solubles en agua.

25

30  
29.9.70

384846

23 OCT 1970

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

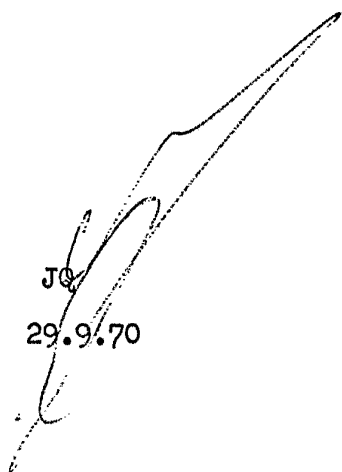

5

Madrid,

23 OCT. 1970

P.A.

RECIBIDO EN EL MINISTERIO DE ECONOMÍA Y FINANZAS  
POR REGISTRO



JG  
29.9.70

- 24 -

384846