

418264



28773

Clasificación: CO9B

418264

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

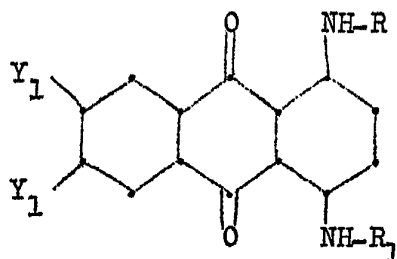
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE ANTRA-
QUINONA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY A.G., residen-
te en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a colorantes de antraquino-
na de la fórmula

5.



(I),

donde

10. R significa un radical de alquilo secundario o un ra-
dical de cicloalquilo con hasta 8 átomos de carbono,



una Y_1 significa hidrógeno y la otra significa un grupo de ácido sulfónico y

R_1 es un radical alifático, aromático, o heteroaromático.

5. Además se refiere a la preparación de estos colorantes, a su utilización para teñir y estampar, así como en calidad de productos industriales el material teñido o estampado. De interés especial son las mezclas de las 1-alquilamino-antraquinonas arriba definidas, que llevan el grupo sulfónico o los grupos que se derivan de él en posición 6 ó 7, ya que estos son en especial fácilmente accesibles.

10. El radical R es un radical de alquilo o de cicloalquilo secundario con hasta 8 átomos de carbono, por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, butilo-2, 2-metilbutilo-3, pentilo-2, pentilo-3 o isopropilo.

15. R corresponde de preferencia a la fórmula



20. donde

R' y R'' son radicales de alquilo con 4 átomos de carbono a lo sumo, en donde sin embargo R' y R'' contienen juntos 6 átomos de carbono a lo sumo.

25. En este grupo el radical de isopropilo se caracteriza por una accesibilidad especialmente más fácil.

30. En calidad de radical R_1 puede entrar en consideración en especial los radicales de alquilo que contienen de 1 a 6 átomos de carbono, que eventualmente están substituidos y cuya cadena puede estar interrumpida mediante miembros de puente como $-O-$, $-S-$, $-NR_3-$, $-CO-$, $-OCO-$, $-NR_3CO-$, NR_3SO_2- , en donde R_3 es un radical de alquilo de peso molecular bajo,



o mediante radicales de arileno, en especial fenileno. En calidad de substituyentes de R_1 pueden entrar en consideración: F, Cl, Br, NH_2 , OH, alcoxilo de peso molecular bajo, arilo, en especial fenilo, acilamino y aciloxilo. El término "peso molecular bajo" indica aquí siempre radicales con 1 a 4 átomos de carbono.

De preferencia el radical R_1 es un radical carbocíclico aromático, en especial un radical de las series bencénica y naftalínica. Estos radicales son o insubstituidos o llevan uno o varios de los substituyentes siguientes: radicales de alquilo de peso molecular bajo, arilmetilo, ariloxilo, ariltio, alcoxilo de peso molecular bajo o alquilmercapto, alquilsulfonilo de peso molecular bajo, arilsulfonilo, en especial fenilsulfonilo, metilfenilsulfonilo, clorofenilsulfonilo o metoxifenilsulfonilo, Cl, Br, F, sulfo, sulfonamida, sulfonamida substituida con alquilo, aralquilo, cicloalquilo o arilo de peso molecular bajo, carbonamida (substituyentes como en sulfonamida), carboalcoxilo de peso molecular bajo, ciano, amino, grupos amino (substituidos con alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo), acilamino, aminometileno y aminonitileno acilado.

Con "acilo" son aquí de comprender los radicales siguientes:

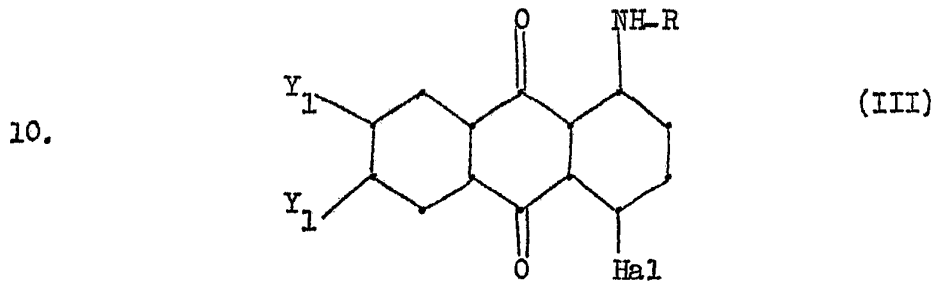
alcoxicarbonilo de C_1-C_4 , alcanilo de C_1-C_4 , alquilsulfonilo de C_1-C_4 , arilo y arilsulfonilo. Ejemplos de tales radicales son etoxicarbonilo, acetilo, propionilo, metilsulfonilo, benzilo, fenilsulfonilo, p-metilfenilsulfonilo, p-clorofenilsulfonilo o p-metoxifenilsulfonilo.

Sobre todo en los grupos de acilamino, el radical de acilo puede ser también un grupo fibrorreactivo, Una enumeración de tales radicales, o bien de los agentes de acilación apropiados para su introducción se encuentra más adelante.



Con "arilo" son de comprender sobre todo radicales de fenilo y radicales de fenilo substituidos con cloro, alquilo de C₁-C₄ o alcoxilo de C₁-C₄, con "cicloalquilo" sobre todo ciclohexilo.

5. Los nuevos compuestos se obtienen al hacer reaccionar una antraquinona de la fórmula



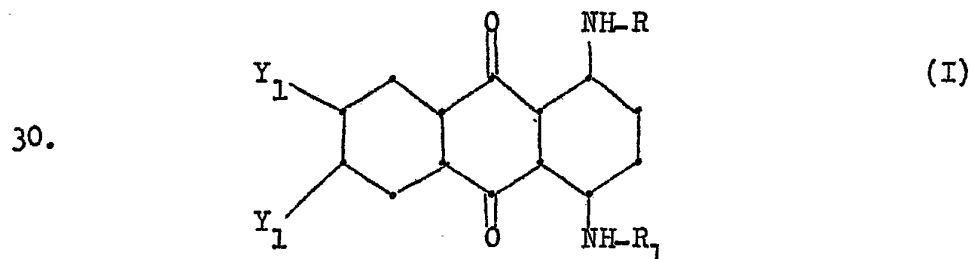
donde

15. Y₁ y R tienen la significación indicada y Hal es un átomo de cloro, fluor o bromo, con un compuesto de la fórmula



20. Una variante del procedimiento consiste en que la condensación se realiza en lugar de con los compuestos amínicos indicados con los derivados acilados correspondientes con ácido arilsulfónico, es decir con las amidas de ácido toluensulfónico o las amidas de ácido bencensulfónico.

25. La invención se refiere por tanto a un procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona de la fórmula





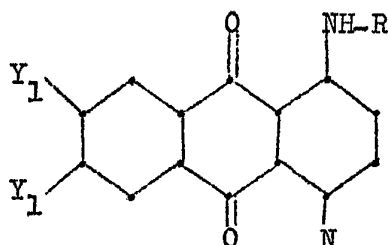
donde

R es un radical de alquilo secundario o un radical de cicloalquilo con 8 átomos de carbono a lo sumo, una Y₁ significa hidrógeno y la otra significa un grupo de ácido sulfónico y

5.

R₁ es un radical alifático, aromático o heteroaromático, caracterizado porque se hace reaccionar una antraquinona de la fórmula

10.



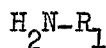
(III)

15.

donde

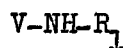
N significa un grupo de partida nucleófilo como alcoxi- lo de peso molecular bajo, por ejemplo metoxilo o en especial halógeno, por ejemplo cloro, bromo o fluor, con un compuesto de la fórmula

20.



(IV)

o con una amida o éster de ácido sulfónico aromático corres- pondiente de la fórmula



25.

donde

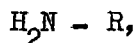
V es el radical de un ácido sulfónico aromático, y los colorantes antraquinónicos obtenidos caso de que contengan un grupo de hidroxilo, mercapto libre o en especial un grupo amínico primario o secundario, se tratan eventualmente con un agente de acilación.

30.

La preparación de los compuestos de partida de la fórmula III igualmente nuevos e interesantes en calidad de co-



lorantes, se efectua según la invención mediante reacción de un ácido 1-nitroantraquinon-6-sulfónico o 1-nitroantraquinon-7-sulfónico con una amina de la fórmula



5. donde

R es un radical de alquilo secundario o un radical de cicloalquilo con hasta 8 átomos de carbono, y por último mediante halogenación del producto.

10. Para la condensación con una antraquinona de la fórmula III son apropiados por ejemplo las aminas siguientes de la fórmula IV o los correspondientes compuestos acilados con ácidos arilsulfónicos:

15. Aminas alifáticas: metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, secubutilamina, n-butylamina, iso-butylamina, beta-hidroxiethylamina, 3-aminopentano, 3-metoxipropilamina, ácido gamma-aminobutírico, benzilamina, l-fenil-2-aminoetano, l-fenil-3-aminobutano, l-fenil-2-aminopropano, además fenilaminoalquilaminas, como por ejemplo grupos de l-(4'-metilfenilamino)-2-amino.

20. Aminas aromáticas: alfa-naftilamina, o-, m-, p-toluidina, 3,4-dimetilanilina, 2,6-dimetilanilina, 2,6-dietilanilina, 2-etil-6-metilanilina, 2,4,6-trimetilanilina, 2,4-dimetil-6-ethylamina, 2,6-dietil-4-metilanilina, p-tercibutilanilina, p-dodecilanilina, p-ciclohexilanilina, o-cloroanilina, m-cloroanilina, p-cloroanilina, m-bromoanilina, p-fluoroanilina, 3-cloro-4-metilanilina, ácido m-aminobencensulfónico, m-aminobenzonitrilo, o-anisidina, m-anisidina, p-anisidina, 3-etoxianilina, 2-(beta-hidroxi)-etoxianilina, 3-(beta-hidroxi)-etoxianilina, 4-(beta-hidroxi)-etoxianilina, 4-(beta-ciano)-etoxianilina, 4-metoxi-3-cloroanilina, 2-metil-5-metoxianilina, 2,5-dietoxianilina, (4-amino)-benzilmetilamina, 4-

25.

30.

-418264



- aminobenzodioxano, éster 4-aminofenil-beta-(N,N-diethylamino)-
etílico, éster aminohidroquinonmetílico, éster 4-aminodifeníli-
co, 4-aminodifenilmetano, 3,3'-diaminodifenilsulfona, N-(p-
aminobenciliden)-anilina, 4-amino-N-bencilidenanilina, (o-,
5. m-, p-) ticoanisidina, tioéster 4-aminodifenílico, 3-(beta-hi-
droxietyl)-sulfonilanilina, 3-fenilsulfonilanilina, m-feni-
lenodiamina, p-fenilenodiamina, ácido p-fenilenodiamin-2-sulfo
nico, ácido m-fenilenodiamin-4-sulfónico, aminodifenilamina y
sus derivados como o di-sulfonados en posición 3 ó 4, ácido
10. 4,4'-diaminoestilbendisulfónico-(2,2'), 1,3-diamino-2-metil-
bencensulfónico-(5), 3-aminoacetanilida, 4-aminoacetanilida,
N-metil-N-acetil-p-fenilenodiamina, N-ciclohexil-N-acetil-p-
fenilenodiamina, (4-amino)-anilida de ácido benzoico, N-etil-
N-benzoil-p-fenilenodiamina, 3-acetilamino-4-metilanilina,
15. N-(4-amino)-fenilpirrolidona, 3-metoxi-4-acetilaminoanilina,
éster (4-amino)-fenílico de ácido glicólico, éster fenílico
de ácido 3-aminobencensulfónico, ácido antranílico, ácido 3-
aminobenzoico, éster metílico de ácido 4-aminobenzoico, ácido
3-amino-4-metilbenzoico, ácido 3-amino-6-clorobenzoico, p-
20. acetilanilina, éster metílico de ácido 2-aminobenzoico, éster
metílico de ácido 3-aminobenzoico, amida de ácido 3-amino-4-
etoxibencensulfónico, di-etilamida de ácido 3-aminobencensul-
fónico, di-(beta-cian)-etilamida de ácido 4-aminobencensulfó-
nico, N-(beta-cian)-etil-N-(beta-acetoxi)-etilamida de ácido
25. 3-aminobencensulfónico, bis-(beta-hidroxi)-etilamida de áci-
do 3-aminobencensulfónico, 3-amino-4-metoxifenilmetilsulfona,
ácido 2-amino-5-acetilaminobenzoico, además diarildisulfimi-
das, que llevan en por lo menos uno de los nucleos de arilo
un grupo amino apto para condensación con una antraquinona de
30. la fórmula III, como por ejemplo 3-fenilsulfonilaminosulfo-
nil-p-toluidina. Tales radicales pueden introducirse además
en el nucleo de antraquinona de forma que primero se hace
reaccionar el compuesto de la fórmula III con una arilamina



y el compuesto obtenido, tras introducción en el núcleo de arilo de un grupo de ácido sulfónico, según método de por sí conocido se transforma en el cloruro de ácido sulfónico y este en la amida correspondiente y luego esta se hace reaccionar con un cloruro de ácido sulfónico aromático.

5.

Aminas heterocíclicas:

- 2-aminotiazol, 2-amino-5-nitrotiazol, 2-amino-5-cianotiazol, 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol, 2-amino-4-metiltiazol, 2-amino-4-feniltiazol, 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol, 3-aminopiridina, 3-aminoquinolina, 3-aminopirazol, 3-amino-1-fenilpirazol, 3-aminoindazol, 3-amino-1,2,4-triazol, 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-pirazol, 2-aminobenzotiazol, 2-amino-6-metilbenzotiazol, 2-amino-6-cianobenzotiazol, 2-amino-6-metoxibenzotiazol, 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol, 2-amino-6-clorobenzotiazol, 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol, 2-amino-6-nitrobenzotiazol, 2-aminobenzoxazol, 2-aminobencimidazol, 2-aminobenzotriazol, 2-amino-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-1,3,5-tiadiazol, 2-amino-4-fenil- o 4-metil-1,3,5-tiadiazol.

10.

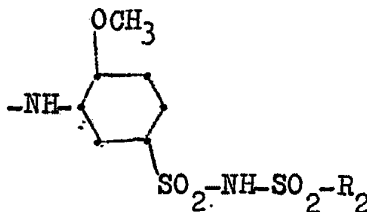
15.

20.

25.

Una mención especial merecen en este grupo de colorantes las 1-isopropilamino-6- o bien 7-sulfo-antraquinonas, que llevan en posición 4 un radical fenilamino substituido con uno a tres grupos de metilo o metoxilo, por ejemplo la 1-isopropilamino-4-(2'-metil-4'-metoxi)-fenilamino-6- o -7-sulfo-antraquinona. Son en especial de destacar los compuestos correspondientes, que llevan en posición 4 del núcleo de antraquinona un grupo de la fórmula

30.



donde

R_2 es un radical alifático, saturado, de peso molecular

418264



bajo o un radical de fenilo insustituido o sustituido con halógeno, alquilo inferior o alcóxilo inferior.

5. R_2 en la significación de un radical alifático, saturado de peso molecular bajo, o un radical de fenilo insustituido o sustituido con halógeno, alquilo inferior o hidroxilo inferior. R_2 en la significación de un radical alifático saturado es sobre todo un radical de alquilo de C_1-C_4 , que puede estar sustituido con halógeno, en especial cloro o bromo, con alcóxilo de C_1-C_4 o con grupos de monoalquilamino o dialquilamino de C_1-C_4 . Como ejemplos de R_2 se citan: etilo, beta-metoxietilo, gamma-dimetilaminopropilo, beta-cloroetilo, beta-bromoetilo, fenilo, p-metilfenilo, p-metoxifenilo, p-clorofenilo y p-bromofenilo. Estos colorantes se caracterizan por tonos de color verde azulado, brillantes y especialmente puros.
- 10.
- 15.

Son de especial significación los compuestos aminoazoicos, que se introducen en posición 4. Posibilitan la preparación de colorantes con matices verdes amarillentos, especialmente puros, que tiñen poliamida en forma sorprendentemente exenta de bandas. Los compuestos aminoazoicos utilizados corresponden a la fórmula

20.



donde

- Z significa un radical de la serie naftalínica o bencénica, una acetoacetamida o un radical heteroaromático y
30. el anillo bencénico A puede estar sustituido.

Cuando Z significa un radical heterocíclico aromático.



co, es por ejemplo un radical de azolilo, que puede estar condensado, en especial con un núcleo bencénico. Son ejemplos los radicales de 2-alquilo inferior indolilo-(3), los radicales de diazolilo, sobre todo los radicales de pirazolilo, por ejemplo los radicales de 2-alquilo inferior pirazolilo-(3) o 1-aril-3-alquilo inferior-5-hidroxi-pirazolilo-(4), en donde con "arilo" se comprende fenilo o fenilo sustituido con grupos sulfónicos, cloro o metilo, además los radicales 1-alquilo inferior-indazolilo-(2) o los radicales de imidazolilo, por ejemplo los radicales de bencimidazolilo-(2), o los radicales de tiazolilo, como los radicales de tiazolilo-(2) o benzotiazolilo-(2). Asimismo grupos de azinilo, por ejemplo de piridilo, a saber los grupos de piridilo-(3), que pueden ocupar la posición de Z.

Los anillos carbocíclicos aromáticos en Z así como el anillo bencénico A pueden contener además sustituyentes que no disocian ácido en agua, en especial halógenos, como fluor, cloro o bromo, grupos de alquilo, hidroxialquilo, alcóxilo, alcóxicarbonilo, alquilsulfonilo o alquilsulfoniloxilo con hasta 5 átomos de carbono o el grupo nitro.

Z puede también ser el radical de un compuesto de metileno activo utilizable como componente de copulación. Para ello pueden entrar en consideración las amidas de ácido acetoacético, en especial las anilidas de ácido acetoacético, como N,N-dimetilacetoacetamida, N-metoxipropilacetoacetamida, N-metil- o bien -etil-anilida de ácido acetoacético, anilida de ácido acetoacético sustituida con grupos de alquilo o alcóxilo de peso molecular bajo o halógeno, N-bencilamida de ácido acetoacético o N-ciclohexilamida de ácido acetoacético.

Los colorantes, que se caracterizan por un buen

418264



10-75

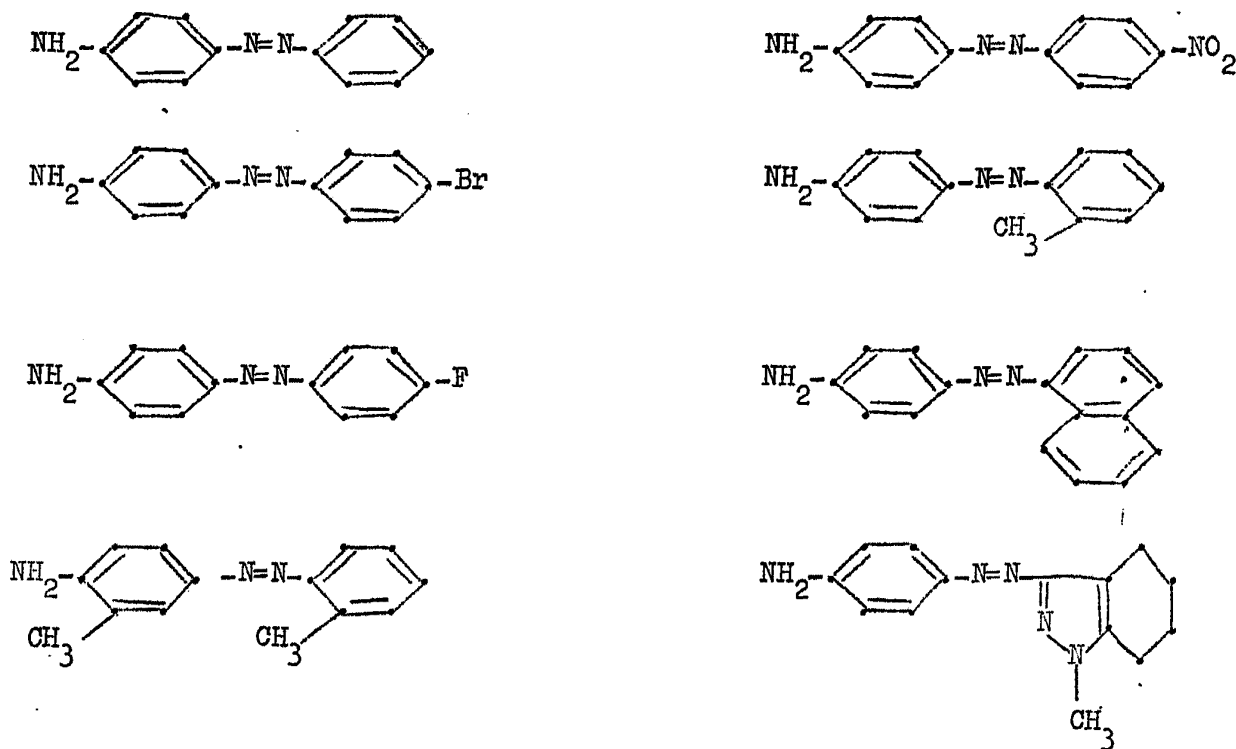
poder de extracción así como buena solidez a la luz, se obtienen cuando se utilizan compuestos aminoazoicos de la fórmula VI. en donde Z representa un radical de fenilo insustituido o un radical de fenilo sustituido mediante por lo menos uno de pre-

5. ferencia no más de tres de los sustituyentes que se relacionan a continuación: nitro, cloro, bromo, fluor, alquilo alquilo sustituido, como hidroxialquilo, alcoxilo y/o uno de los sustituyentes alcoxi-carbonilo, alquil-sulfonilo o alquil-sulfoniloxilo, en donde la unidad de alquilo y de alcoxilo no muestra más de 4 átomos de carbono.
- 10.

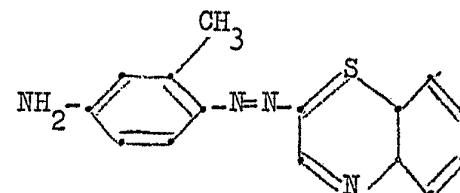
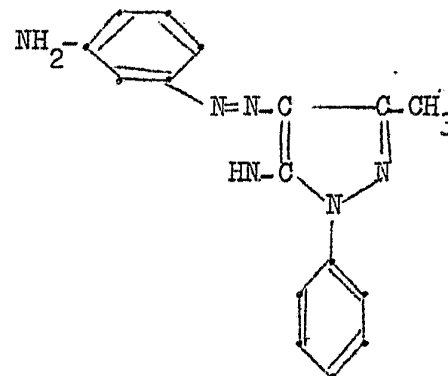
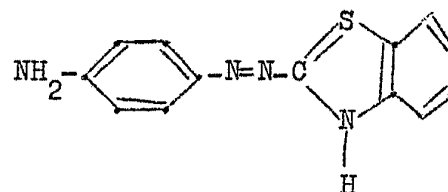
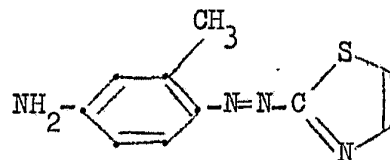
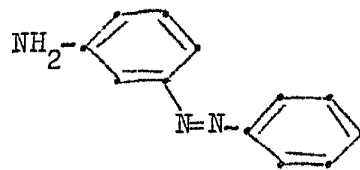
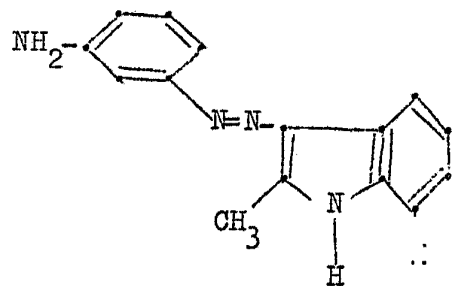
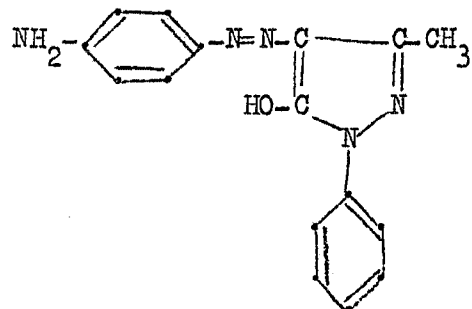
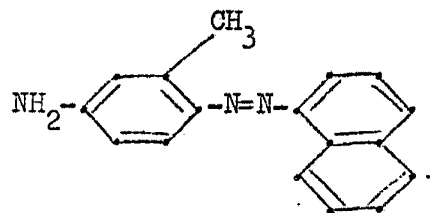
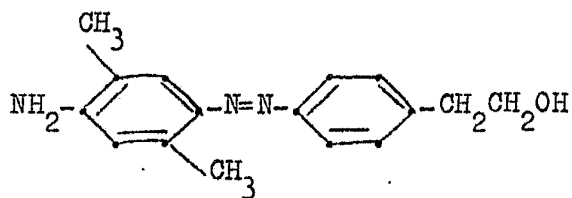
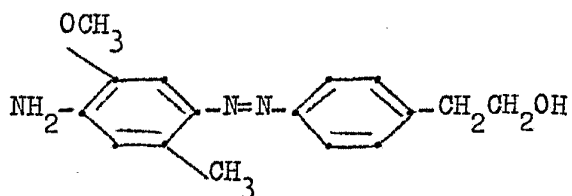
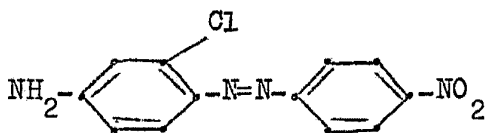
Son en especial totalmente ventajosos aquellos compuestos de la fórmula VI, en la que Z representa un grupo de fenilo o un grupo de fenilo sustituido con metilo. En estos compuestos ventajosos, el anillo bencénico A está asimismo o insustituido o sustituido mediante grupos de metilo.

15.

Ejemplos de tales compuestos aminoazoicos son:



418264





- Los colorantes de antraquinona conteniendo grupos sulfónicos de acuerdo con la invención son apropiados para teñir y estampar materiales naturales o sintéticos, conteniendo poliamida, como nylon o poliuretanos, o sedas, cuero y lana. Se disponen homogéneramente sobre las fibras en baños desde débilmente ácidos hasta ácidos a temperaturas elevadas y poseen un buen poder de igualación y de migración. En algunos casos se recomienda preparar elaboraciones de colorante con dispersantes. Las tinciones obtenidas, verdes, azul verdoso o azul puras se caracterizan por buena solidez en general como solidez al lavado, al sudor, al agua, al agua clorada, al agua de mar, al batanado y al roce. Es de destacar la solidez característica a la luz. Esta sobrepasa en general los valores alcanzados en colorantes comparables, que llevan el grupo de ácido sulfónico en posición 5 en lugar de 6 ó 7 del núcleo de antraquinona. Los nuevos colorantes se consideran además productos conocidos, por ejemplo por las patentes francesas números 2.064.426 y 1.518.099, o por la patente británica número 1.198.418.
5. 10. 15.

- Si los colorantes de la fórmula I contienen un grupo de hidroxilo o tio libre u otro grupo amino primario o secundario, pueden acilarse posteriormente los productos obtenidos según el procedimiento. Para ello pueden entrar en consideración como agentes de acilación entre otros: cloruros de alcanilo inferior, cloruros de benzoilo substituidos mediante grupos de alquilo inferior, alcoxilo inferior o halógeno, cloruros sulfónicos, como cloruro etansulfónico, metansulfónico, p-toluen-sulfónico, o bencensulfónico, además ésteres fenílicos o alquílicos de ácido clorofórmico. En los dos últimos casos se obtienen uretanos, que pueden transformarse en derivados de urea mediante ulterior reacción con aminas alifáticas inferiores, como oxietilamina o 3-metoxipropilamina. También son agentes de acilación apropiados los tioésteres de ácido clorofórmico.
20. 25. 30.

Además es posible saponificar en los colorantes de acuerdo con la invención los grupos acilamino existentes en el radical R_1 , por ejemplo los grupos acetilamino, por ejemplo me



diante calentamiento en ácido clorhídrico al 10%, y los compues-
tos amínicos así obtenidos se hacen reaccionar tras el proce-
dimiento arriba relacionado con agentes de acilación, por ejem-
plo cloruros sulfónicos o cloruros de ácido carboxílico.

5. Es de significación esta acilación posterior antes
de la introducción de todos los radicales de acilo fibrorreac-
tivos. Para ello se hace reaccionar un colorante de la fórmula
I, que lleva en posición 4 un sustituyente con un grupo amí-
nico primario o secundario, con un anhídrido o haluro de un
10. ácido, cuyo radical de acilo puede reaccionar con material fi-
broso conteniendo grupos de hidroxilo o amínicos bajo formación
de un enlace covalente.

- En calidad de tales anhídridos o bien haluros de áci-
do, cuyo radical de acilo es apto para reacción, se citan por...
15. ejemplo: anhídridos y haluros de ácidos carboxílicos alifáticos
alfa, beta-insaturados, como por ejemplo anhídrido de ácido clo-
romaleico, cloruro de ácido propiónico, cloruro de ácido acrí-
lico y en especial los haluros de ácidos carboxílicos alifáti-
cos que contienen átomos de halógeno móviles, como cloruro clo-
20. roacetílico, cloruro de ácido sulfocloroacético, cloruro de á-
cido beta-bromoacetílico o cloroacetílico, cloruro de ácido
alfa, beta-dicloro- o bien -dibromopropiónico, haluros de ácido
fluorciclobutancarboxílico, como los cloruros de ácido tri- y
tetra-fluorciclobutancarboxílicos, cloruro o bromuro de ácido
25. alfa-cloro o bien beta-bromoacrílico, además agentes de acila-
ción heterocíclicos pentagonales o hexagonales que contienen
por lo menos un átomo de nitrógeno como
cloruro de ácido 2-halobenzotiazol- o -oxazol-6- carboxílico
o -sulfónico,
cloruro de ácido 3,6-dicloropiridacin-5- carboxílico,
30. tetracloropiridacina,
cloruro de ácido 4,5-dicloropiridazon-(6)-il-propiónico,
cloruro de ácido 4,5-dicloro-1-fenilpiridazon- carboxílico o
-sulfónico,
cloruro de ácido 1,4-dicloroftalacincarboxílico o -sulfónico,
cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalincarboxílico o -sulfó-

418264



1973

- nico,
cloruro de ácido 2,4-dicloro-quinazolincarboxílico o -sulfónico,
2,4,6-tricloro- o bien 2,4,6-tribromopirimidina y sus derivados,
5. que llevan por ejemplo en posición 5 un grupo ciano, nitro, de metilo, etilo, carbamida, sulfamida, carbometoxilo, carbalcoxilo, acilo (por ejemplo benzilo, acetilo o propionilo), alqueno (por ejemplo alilo o clorovinilo), o un grupo de alquilo substituido (por ejemplo carboxi-metilo, clorometilo o bromometilo),
10. 2,4,5,6-tetracloro- o 2,4,5,6-tetrabromopirimidina, 2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-4-carboetoxipirimidina, 2,4,5-tricloropirimidina, 5-nitro-6-metil-2,4-dicloropirimidina,
15. cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-6-carboxílico, cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico, amidas de ácido 2,6-dicloro- o 2,6-dibromopirimidina-4- o -5-carboxílico o -sulfónico, o bien cloruro de ácido -4- o -5-carboxílico o -sulfónico,
20. ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico, 2,4-dicloro-5-clorometil-6-metilpirimidina, 2,4-dibromo-5-bromometil-6-metilpirimidina, 2,4-dicloro-5-clorometilpirimidina, 2,4-dibromo-5-bromometilpirimidina,
25. 2,5,6-tricloro-4-metilpirimidina, 2,6-dicloro-4-triclorometilpirimidina o en especial 2-metansulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina, 2,4-dimetansulfonil-5-cloro-6-metilpirimidina, 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina,
30. 2,4,6-tribromo-1,3,5-triacina, 4,6-dicloro-1,3,5-triacinas, que están substituidas en posición 2 mediante un radical de arilo o alquilo, por ejemplo un radical de fenilo, metilo o etilo, o mediante el radical

418264



- de un compuesto mercapto alifático o aromático enlazado sobre el átomo de azufre o un compuesto de hidroxilo alifático o aromático enlazado sobre el átomo de oxígeno, o en especial mediante un grupo NH_2 o mediante el radical de un compuesto amínico alifático, heteroalifático o aromático enlazado sobre un átomo de nitrógeno. Como tales compuestos, cuyos radicales pueden estar enlazados en posición 2 al núcleo de triacina por reacción con trihalogenotriacina se citan por ejemplo los siguientes: compuestos mercapto o de hidroxilo alifáticos o aromáticos, como ticalcoholes, ácido tioglicólico, tiourea, tiofenoles, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, ácido glicólico, fenol, clorofenoles o nitrofenoles, ácidos fenolcarboxílicos y fenolsulfónicos, naftoles, ácidos naftolsulfónicos, etc., pero en especial compuestos que contienen grupos amino acilables y amoniaco, como hidroxilamina, hidracina, fenilhidracina, ácidos fenilhidracinsulfónicos, ácido carbámico y sus derivados, semicarbácidas y tiosemicarbácidas y semicarbazonas y tiosemicarbazonas, metilamina, etilamina, isopropilamina, metoxietilamina, metoxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, metilfenilamina, etilfenilamina, cloroetilamina, etanolamina, propanolaminas, bencilamina, ciclohexilamina, morfolina, piperidina, piperacina, ésteres de ácido aminocarbónico, éster etílico de ácido aminoacético, ácido aminoetansulfónico, ácido N-metilaminoetansulfónico, pero sobre todo aminas aromáticas, como anilina, N-metilanilina, toluidinas, xilidinas, cloroanilinas, p- o bien m-aminoacetanilida, nitroanilinas, aminofenoles, nitrotoluidinas, fenilendiaminas, tolulendiaminas, anisidina, fenetidina, difenilamina, naftilamina, aminonaftoles, diaminonaftalinas, y en especial anilinas conteniendo grupos ácidos, como ácido sulfanílico, ácido metanílico, ácido ortanílico, ácido anilindisulfónico, ácido aminobencilsulfónico, ácido anilin-omega-metansulfónico, ácido

418264

28

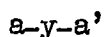


aminodibenzoico, ácidos naftilaminodi- y trisulfónico, ácidos aminobenzoicos, como ácido 1- o 2-oxi-5-aminobenzoico, ácidos aminonaftolmono- di- y tri-sulfónicos, ácido aminobenzoico o -sulfónico, etc. Además también compuestos teñidos o bien compuestos con carácter de colorante, por ejemplo ácido 4-nitro-4'-aminoestilbendisulfónico y colorantes aminoazoicos o aminoantraquinonas o ftalocianinas, que todavía contienen por lo menos un grupo amino apto para reacción.

5. La introducción de los radicales de triacina substituidos en posición 2 mediante el radical de un compuesto de hidroxilo, mercapto o amínico o bien amoniaco en los colorantes de la presente invención se realiza convenientemente en la forma de que en cualquier sucesión se hace reaccionar la 2,4,6-trihalógeno-1,3,5-triacina, en especial cloruro de tricianógeno, con el colorante y con uno o bien diferentes de los compuestos arriba citados.

10. Además en los colorantes preparados como se ha indicado que muestran un radical de beta-cloropropionilo, alfa,beta-dicloro- o dibromopropionilo se pueden transformar subsiguientemente de acuerdo con la invención mediante desdoblamiento de hidrácido por medio de agentes que reaccionan alcalinamente en un radical de acilo insaturado, por ejemplo un radical de acrílo, cloroacrilo o bromoacrilo.

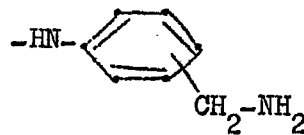
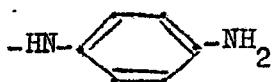
15. De preferencia, se utilizan colorantes de la fórmula I, en la que R significa un radical de aminoarilo, en especial un radical de aminobenceno o un grupo de aminoaralquilo, por ejemplo un radical de aminometilfenilo. Además R₁ puede ser un radical de la fórmula



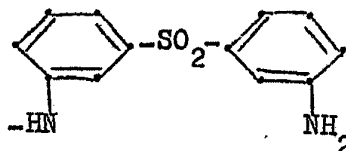
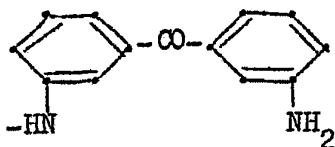
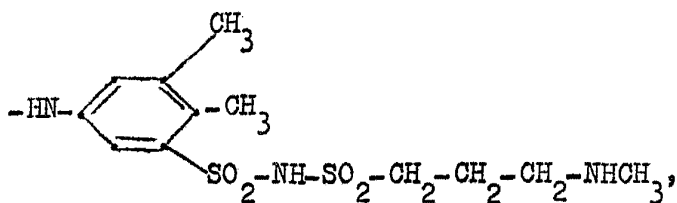
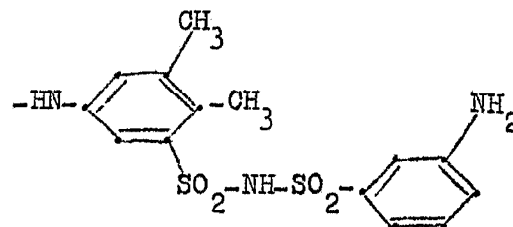
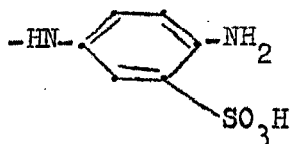
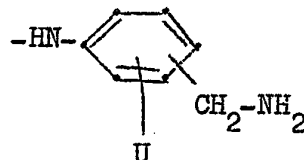
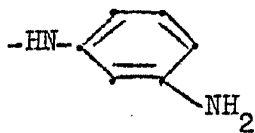
20. donde a y a' significan, cada uno, un radical de arilo, en especial un radical de fenilo eventualmente substituido o a significa un radical de arilo y a' significa un radical de alquilo de



peso molecular inferior, a' lleva un grupo amínico acilable e y representa un enlace directo o un miembro de puente de la fórmula -O-, -S-, -NR₃-, -CH₂-N=N-, -C=N-, -CO-, -SO₂-, OCO-, -NR₃CO-, -NR₃SO₂-, o -SO₂-NR₃-SO₂-, donde R₃ significa hidrógeno o un radical de alquilo inferior. Como sustituyentes de a y a' pueden entrar en consideración por ejemplo halógeno así como grupos de alquilo y de alcoxilo de peso molecular inferior. Como ejemplos de radicales de la fórmula -HN-R₁ se citan:



donde U = alquilo de C₁-C₄
alcoxilo de C₁-C₄
alcanoilo de C₁-C₄



418264

28



- En general se recomienda introducir por último los grupos reactivos - en especial cuando se trata de radicales de acilamino-, ya que se desdoblan de lo contrario en la conversión de los compuestos de la fórmula I con los de la fórmula $H_2N - R_1$ (IV). Los compuestos de alquilensulfonilo como por ejemplo vinilsulfonilo o sus compuestos de partida, los grupos beta-sulfato-etilsulfonilo, pueden por el contrario incorporarse ya antes de la condensación con la haloantraquina de la fórmula III en los compuestos de la fórmula IV.
- 5.
10. Los colorantes son apropiados para teñir fibras diferentes conteniendo grupos de hidroxilo o amínicos, como seda, cuero, lana, fibras de superpoliamida y superpoliuretano, pero en especial materiales conteniendo celulosa, estructuras fibrosas, como lino, celulosa, celulosa regenerada y sobre todo algodón. Son apropiados especialmente para teñir según el procedimiento de extracción en baño prolongado, en baño alcalino, acuoso con eventual fuerte contenido de sal o según el procedimiento de teñido por fulardeo, conforme al cual el género se impregna con solución de colorante acuosa y eventualmente también salina, y los colorantes se fijan después de un tratamiento alcalino o en presencia de álcali, eventualmente bajo acción de calor.
- 15.
- 20.
25. Son apropiados asimismo para estampar, en especial sobre algodón pero incluso también para estampar fibras conteniendo nitrógeno, por ejemplo, lana, seda, o tejidos mixtos conteniendo lana.
30. Se recomienda someter las tinciones y estampados a un enjuague a fondo con agua fría y caliente, eventualmente bajo adición de un agente de acción dispersante y que promueve la difusión de las partículas no fijadas.
- Las tinciones y estampados obtenidos son de color intenso, sólidos a la luz así como de solidez a la humedad carac-



terísticas, por ejemplo solidez al lavado.

En los ejemplos siguientes, las partes, mientras no se indique lo contrario, significan partes en peso, los porcentajes tantos por cientos sobre el peso, las temperaturas se indican en grados Celsius. La proporción entre partes en peso y partes en volumen es la misma que entre el gramo y el centímetro cúbico.

5.

Ejemplo 1

10.

44,6 partes de la sal sódica del ácido l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfónico se suspenden conjuntamente con 18,6 partes de anilina y 20 partes de bicarbonato sódico en 300 partes de agua y 80 partes de alcohol etílico. Luego esta mezcla se calienta a 75 - 80° y se espolvorea bajo agitación y en el término de 10 minutos 0,6 partes de polvo de cobre. Para completar la reacción se agita durante 15

15.

horas a 80 - 85°. La anilina en exceso se elimina con vapor de agua. El residuo se trata con 300 partes de alcohol etílico y la solución de colorante acuoso alcohólica caliente se separa mediante filtración del resto del catalizador de cobre. El filtrado se acidifica luego con ácido clorhídrico diluido, hasta que una prueba de gota sobre papel rojo congo azulea. El ácido del colorante precipita en forma cristalina. Este se succiona y se lava con ácido clorhídrico diluido. El ácido de colorante se suspende luego en 300 partes de agua,

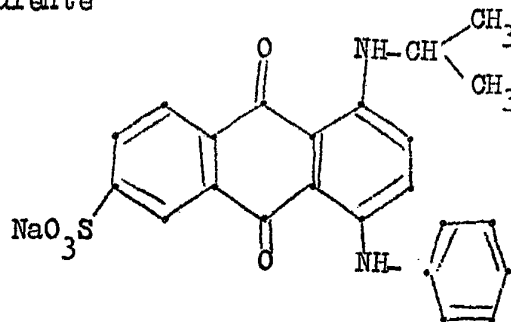
20.

se regula a un pH de 7,5 con solución acuosa diluida de hidróxido de sodio, se calienta a 60° y se trata con 300 partes de salmuera al 20%. La sal sódica del colorante de la fórmula siguiente

25.

se regula a un pH de 7,5 con solución acuosa diluida de hidróxido de sodio, se calienta a 60° y se trata con 300 partes de salmuera al 20%. La sal sódica del colorante de la fórmula siguiente

30.



418264



5. se obtiene en forma bien cristalizable. Se succiona y se seca el colorante en vacio a 80°. El colorante tific lana y fibras de poliamida sintética en baños desde ácido acético a ácido sulfúrico en tonos de color azul verdoso, iguales, de solidez a la luz característica.

10. Si se utiliza en el ejemplo anterior en lugar de 44,6 partes de l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico, iguales partes de l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-7-sulfonato sódico o 48,6 partes de l-ciclohexilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico o l-ciclohexilamino-4-bromoantraquinon-7-sulfonato sódico, se obtienen colorantes igualmente azules con las mismas propiedades tintóreas.

15. El ácido l-isopropilamino-4-bromo-antraquinon-6-sulfónico utilizado se obtiene por ejemplo mediante reacción de l-nitroantraquinon-6-sulfonato sódico con isopropilamina en autoclave durante un calentamiento de varias horas a 100 - 110° y a continuación bromación del ácido l-isopropilaminoantraquinon-6-sulfónico formado con bromo en solución acuoso-piridinica.

20. Ejemplo 2

25. Se trata una suspensión acuosa de 44,6 partes de l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico en 400 partes de agua con una solución alcohólica de 27,4 partes de l-amino-2-metoxi-5-metilbenceno en 85 partes de alcohol etílico, esta mezcla se calienta a 70°, se adiciona 20 partes de bicarbonato sódico y luego se espolvorea a 75- 80° en 3 minutos 0,5 partes de polvo de cobre. A continuación se mantiene a reflujo durante 4 horas a una temperatura interior de 88 - 90°. Después de este tiempo la reacción está completada. Se
30. filtra la solución de color azul verdoso por una noche, se regula a reacción ácido congo con ácido clorhídrico acuoso, con lo que el ácido del colorante precipita en forma cristalina.

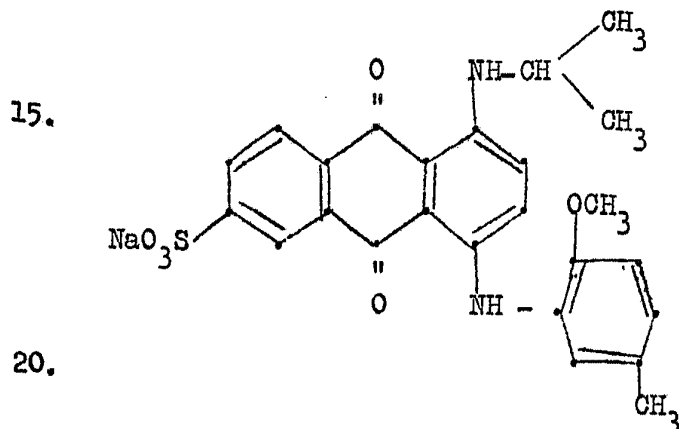
418264

28 AGO 1971



La precipitación del colorante se succiona a 45° y se lava hasta quedar exento de cresidina con una mezcla diluida de alcohol-agua-ácido clorhídrico. La torta del nuche se suspende luego en agua, se regula a un volumen de 800 cc y se regula a un pH de 7 con lejía de sosa acuosa, en donde se mantiene en solución el colorante a 70°. A esta temperatura precipita con sal común al 10% por volumen la sal del colorante como un aceite que reposa bien en el fondo del recipiente. Se decanta del agua madre acuosa sobrenadante y la torta de colorante que solidifica se seca a 90 - 100° en vacío.

Este colorante de la fórmula



se disuelve en agua con color azul verdoso puro y tiñe algodón y fibras de poliamida sintética en baño desde ácido acético hasta ácido sulfúrico en tonos de buena solidez a la luz, azul verdosos iguales y extremadamente puros.

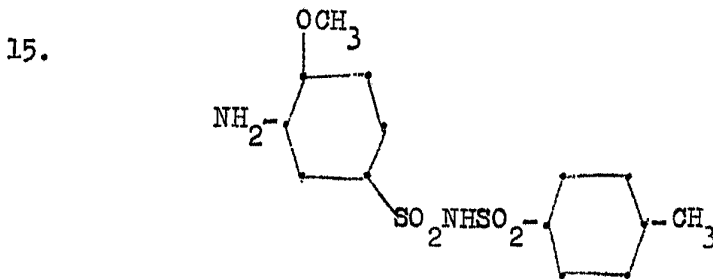
25. Si se utiliza en lugar de la dosis indicada de 1-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico, una mezcla de 44,6 partes de 1-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-respectivamente 7-sulfonato sódico, que se obtiene, cuando se nitrifica ácido antraquinon-2-sulfónico para formar una mezcla de ácido 1-nitroantraquinon-6-respectivamente 7-sulfónico, esta mezcla se presiona con isopropilamina en autoclave a una temperatura de 90 - 110° para formar la mezcla isómera correspondiente.

418264



diante de sal sódica del ácido 1-isopropilamino-antraquinon-
 -6- respectivamente 7-sulfónico y mediante formación en solu-
 ción de ácido acético que alcanza a la mezcla del compuesto
 de 4-bromo, se obtiene un azul verdoso igualmente puro. Tam-
 5. bién se alcanzan colorantes similares, cuando en lugar de
 44,6 partes de 1-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfona-
 to sódico se utiliza 48,6 partes de 1-ciclohexilamino-4-bro-
 moantraquinon-6-sulfonato sódico o cuando se deja reaccionar
 30,6 partes de 1-amino-2,5-dimetoxibenceno con 44,6 partes de
 10. 1-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico.

Si se utiliza 44,6 partes de 1-isopropilamino-4-bro-
 moantraquinon-6-sulfonato sódico en lugar de 1-amino-2-metoxi-
 -5-metilbenceno con una dosis correspondiente de la amina de
 la fórmula



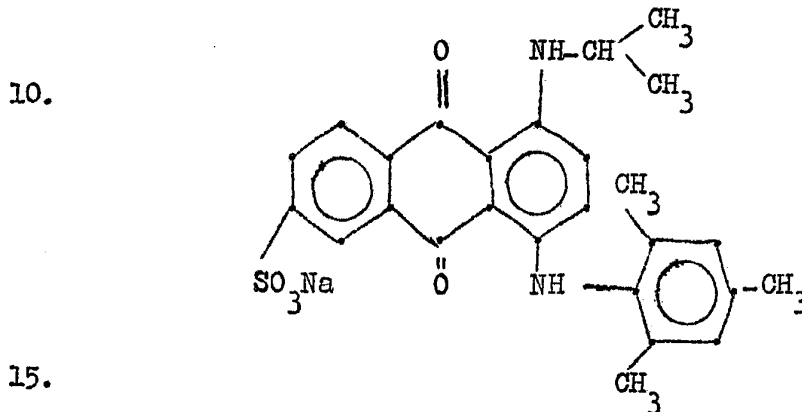
20. se obtiene de nuevo un colorante que tiñe algodón y fibras
 de poliamida sintética en un azul brillante verdoso y puro.

Ejemplo 3

44,6 partes de la sal sódica del ácido 1-isopropila-
 mino-4-bromoantraquinon-6-sulfónico se suspenden junto con 20
 25. partes de mesidina y 20 partes de bicarbonato sódico en 250 par-
 tes de agua y 100 partes de alcohol etílico. Esta mezcla se
 calienta a 70° y se espolvorea bajo agitación en el término
 de 3 minutos una mezcla de 0,5 partes de cobre y 0,5 partes
 de cloruro de cobre. Se agita de nuevo durante 15 horas a 80-
 30. 85°. Después de este tiempo se filtra la solución de color
 azul y se regula con ácido clorhídrico acuoso para fuerte
 reacción ácido congo, con lo que el ácido del colorante pre-



cipita en forma cristalina. Este se succiona y se lava con una mezcla diluida de alcohol-agua-ácido clorhídrico. El ácido de colorante se suspende luego en 300 partes de agua, la mezcla se regula a un pH de 7,5 con solución acuosa diluida de hidróxido sódico, se calienta a 60° y se trata con cloruro sódico al 10%. Con ello se obtiene la sal sódica del colorante de la fórmula siguiente



Se succiona y se seca el colorante a 80° en vacío. El colorante tinte fibras de poliamida/sintética como también lana en tonos de color azul claros de solidez a la luz característica.

20. Si se utiliza en el ejemplo anterior en lugar de 44,6 partes de l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico, partes iguales de l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-7-sulfonato sódico o 44,6 partes de una mezcla de l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico y l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-7-sulfonato sódico en proporción...

25. 1:1, se obtiene colorantes azules similares con las mismas propiedades tintóreas.

Ejemplo 4

30. Una mezcla de 44,6 partes de l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico y l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-7-sulfonato sódico, obtenida a partir de la mezcla

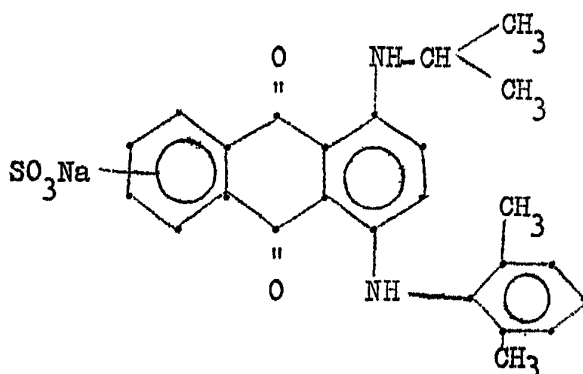
418264

25



- de nitración de ácido antraquinon-2-sulfónico y compresión con isopropilamina para formar el ácido 1-isopropilaminoantraquinon-6/7-sulfónico y bromado posterior para formar el derivado 4-bromoantraquinónico correspondiente, se suspende junto con 18 partes de 2,6-dimetilanilina y 20 partes de bicarbonato sódico en 250 partes de agua y 100 partes de alcohol etílico. Esta mezcla se calienta a 70° y se espolvorea bajo buena agitación en el término de 3 minutos una mezcla de 0,5 partes de cobre y 0,5 partes de cloruro de cobre. Se agita durante 15 horas a 80 - 85°. Después de este período se filtra la solución de color azul, se regula con ácido clorhídrico acuoso para reacción ácido congo fuerte, con lo cual el ácido del colorante precipita en forma cristalina. Este se succiona y se lava luego con una mezcla diluida de alcohol-agua-ácido clorhídrico. El ácido del colorante se suspende luego en 300 partes de agua, se regula a pH de 7,5 con solución acuosa diluida de hidróxido sódico, se calienta a 80° y se trata con cloruro sódico al 10%. La precipitación de la sal sódica del colorante de la fórmula siguiente

20.



25.

se succiona y el colorante se seca a 80° en vacío. El colorante tiñe fibras de poliamida sintética en tonos de color azul bellos y sólidos a la luz.

30.

Si se utiliza en el ejemplo anterior en lugar de una mezcla de 44,6 partes de 1-isopropilamino-4-bromoantra-

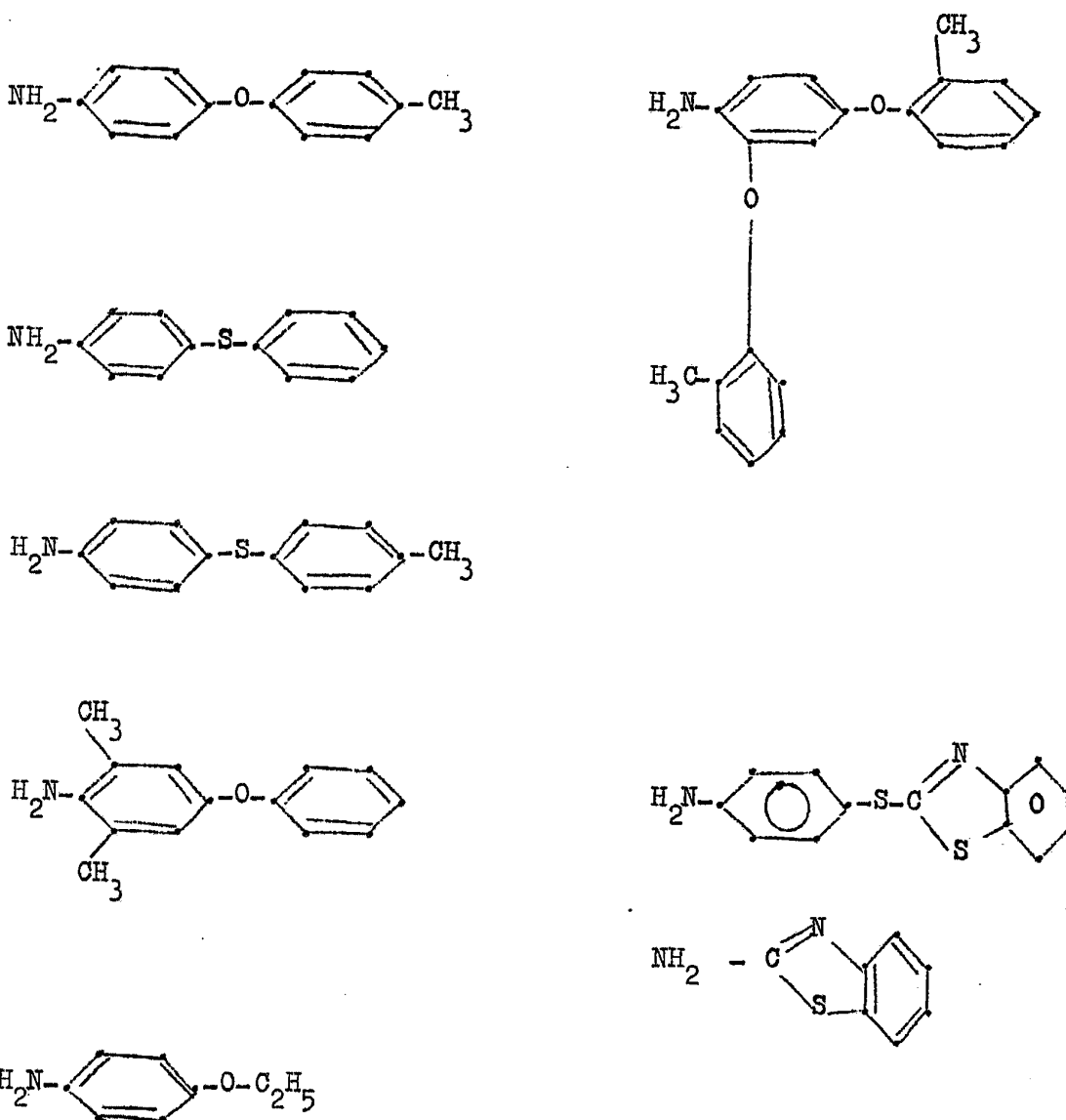
418264

28

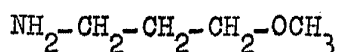
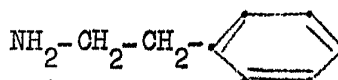
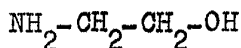
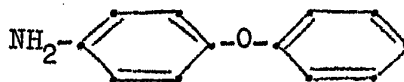
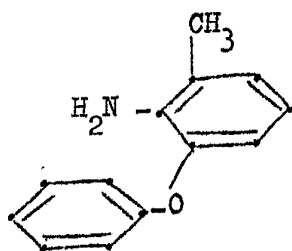
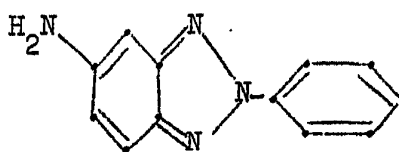
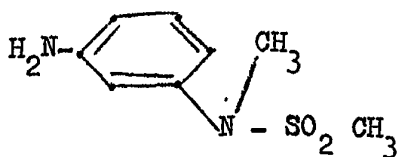
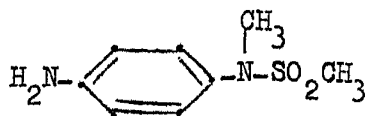
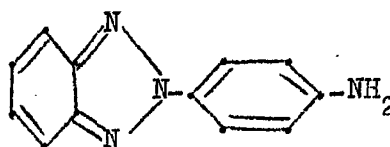


quinon-5-sulfonato sódico y l-isopropilamino-4-bromoantraqui-
non-7-sulfonato sódico, 48,6 partes de l-ciclohexilamino-4-
-bromoantraquinon-6-sulfonato respectivamente 7-sulfonato sódico.
5. fonado respectivamente -7-sulfonato sódico, se obtiene coloran-
tes azules similares con las mismas propiedades tintóreas.

Se obtienen colorantes con propiedades iguales, cuan-
do en lugar de 2,6-dimetilanilina se utiliza una dosis equiva-
lente de las aminas siguientes



418264

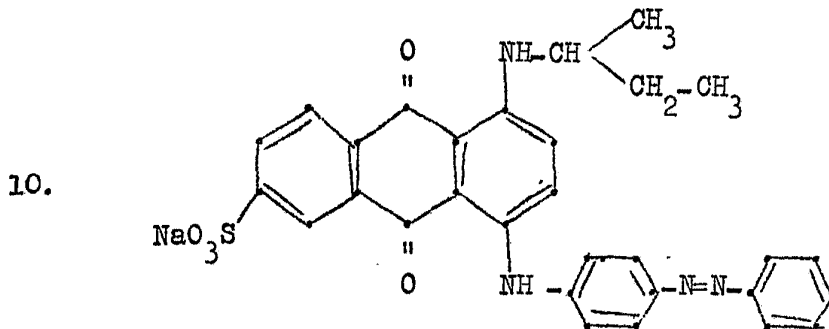


Ejemplo 5

- 92 partes de l-secubutilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico y 60 partes de p-aminoazobenceno se disuelven a 75° en 1000 partes en volumen de alcohol acuoso al 50%. A continuación se adiciona a esta temperatura 40 partes de bicarbonato sódico y luego en el término de 1 hora a 75 - 80° se introduce una mezcla de una parte de polvo de cobre y 0,8 partes de sulfato de cobre. La mezcla se hierve luego a reflujo durante 40 horas, con lo que el colorante verde formado se presenta como solución. Se filtra del catalizador y
- 5.
 - 10.



- del resto del aminoazobenceno invariado por un noche y el colorante se separa por cristalización al enfriar a 20 - 25°. Se succiona, se seca a 60° en vacío y se separa del colorante mediante simple suspensión en p-aminoazobenceno todavía adherido a benceno. El colorante obtenido de la fórmula
- 5.



15. tiñe algodón y fibras de poliamida sintética en tonos verdes muy puros, iguales y muy sólidos a la luz. Si se substituye en el ejemplo anterior las 92 partes de l-secubutilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico por 89,2 partes de l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico o por 89,2 partes de la mezcla de l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6 y -7-sulfonato sódico, se obtienen colorantes verdes
20. similares.

- También puede variarse el procedimiento anteriormente indicado en el sentido de que en lugar de las 60 partes de p-aminoazobenceno se dejan reaccionar 120 partes de p-(N-p-toluensulfo)amino-azobenceno de punto de fusión 156 - 157°
25. con 90 partes de l-secubutilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico en solución acuoso-alcohólica en autoclave a 100 - 110° y a continuación el colorante toluensulfonado obtenido se saponifica con ácido sulfúrico concentrado y seguidamente se elabora como se ha indicado.
- 30.

Se obtienen asimismo colorantes igualmente de color verde, cuando las 60 partes de 3-aminoazobenceno se substituyen

418264

28 AGO 1972

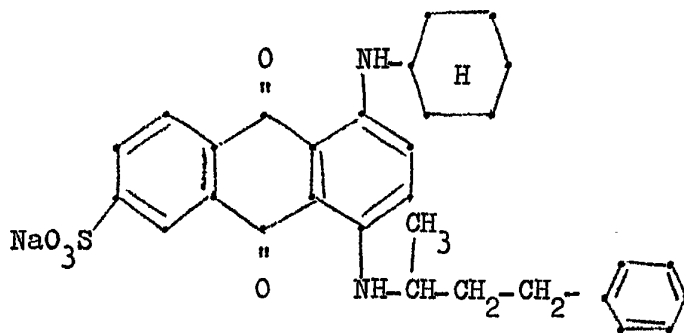


por 60 partes de 3-aminoazobenceno o por 70 partes de 4-amino-3,2'-dimetilazobenceno o por 90 partes de 4-(1-fenil-3-metil-5-hidroxipirazolil-(4)-azo)-1-aminobenceno.

Ejemplo 6

5. 48,6 partes de 1-ciclohexilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico y 30 partes de 1-fenil-3-amino-butano se disuelven a 60° en 500 partes en volumen de alcohol acuoso al 40%, se trata con 20 partes de bicarbonato sódico y a continuación con 0,6 partes de polvo de cobre y se hierve a reflujo durante 20 horas la mezcla de reacción. La solución del colorante formada se separa por filtración tras finalizar la reacción del catalizador de cobre y luego se regula con ácido clorhídrico acuoso para reacción ácido congo. El colorante precipita en forma cristalina. Se succiona y se lava el género del nucho hasta quedar exento de amina con ácido clorhídrico alcalino-acuoso. A continuación se neutraliza el ácido de colorante en 400 partes de agua con lejía de sosa acuosa y se aísla a pH de 7,5 la sal sódica de la fórmula
- 10.
- 15.

20.



25.

mediante filtración y se seca a 80 - 90° en vacío.

Se tiñen lana y poliamida en baño desde ácido acético hasta ácido sulfúrico en tonos azul verdosos muy puros de muy buena solidez a la luz.

30.

Si se substituye los 48,6 partes anteriores de 1-ci-

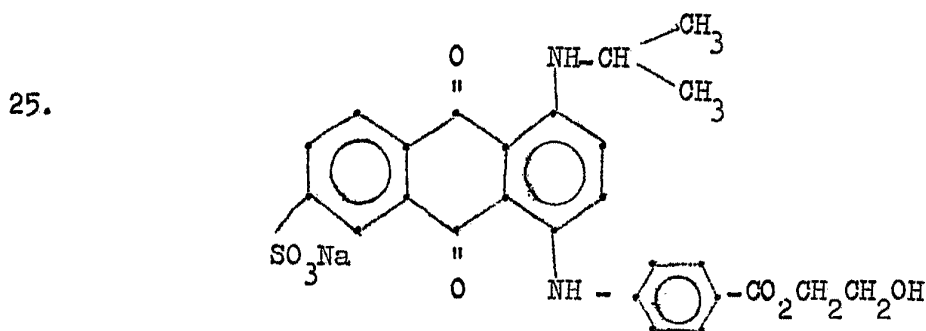


5. clohexilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico por 44,6 partes de 1-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato o bien -7-sulfonato sodico o sus mezclas, se obtienen sobre lana y poliamida tonos azul verdoso puros y sólidos a la luz similares.

Ejemplo 7

10. 44,6 partes de la sal sódica del ácido 1-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfónico se suspenden junto con 27 partes de éster glicólico del ácido p-amino-benzoico y 20 partes de bicarbonato sódico en 250 partes de agua y 100 partes de alcohol etílico. Esta mezcla se calienta a 70° y se espolvorea bajo buena agitación en el término de 3 minutos una parte de cobre. Se agita durante 15 horas a 80 - 85°. Después de este tiempo se filtra la solución de color azul, se regula con ácido clorhídrico acuoso para reacción ácido congo, con lo que precipita el ácido del colorante. Este se succiona y se lava con una mezcla diluida de alcohol-agua-ácido clorhídrico. El ácido del colorante se suspende luego en 300 partes de agua, se regula a pH de 7,5 con solución acuoso diluida.

15. de hidróxido sódico, se calienta a 60° y se trata con cloruro sódico o al 10%, con lo que se forma la sal sódica del colorante de la fórmula



30. El colorante se succiona y se seca a 80° en vacío. El colorante tinte fibras de poliamida sintética en tonos de color azul verdoso, iguales, de solidez a la luz caracterís-

418264



tica.

Si se utiliza en el ejemplo anterior en lugar de 27 partes de éster glicólico de ácido p-amino-benzoico, 27 partes de éster glicólico de ácido m-amino-benzoico, se obtiene

5. colorantes azules similares con las mismas propiedades tintóreas.

Ejemplo 8

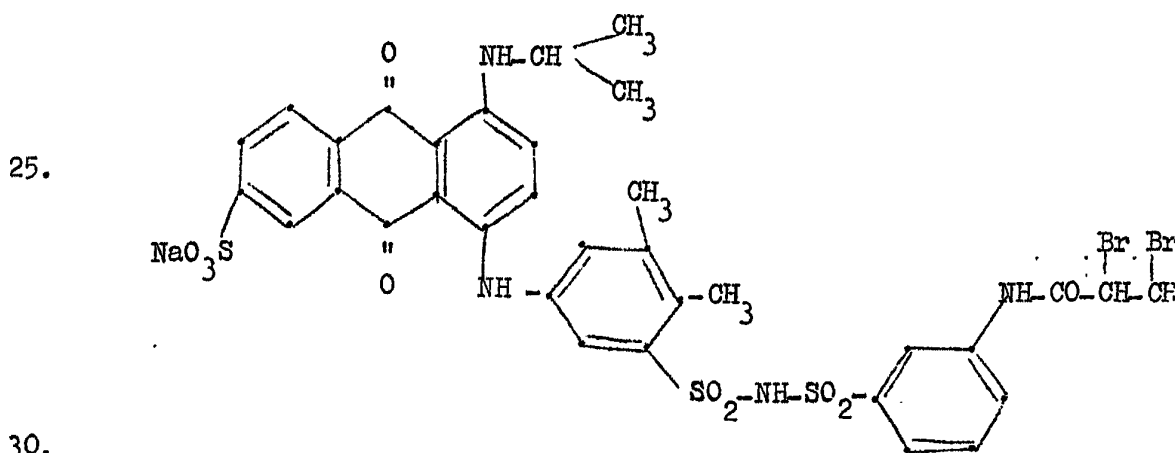
69,8 partes de 1-isopropilamino-4-[3',4'-dimetil-

10. -5'-(3''-aminofenil-1'')-disulfimido]-fenilaminoatraquinon-6-

-sulfónico se disuelven en 1200 partes de agua a un valor de pH de 6,7 y a temperatura ambiente. Luego se regula a un valor de pH de 7,8-8 mediante adición de 10 partes de bicarbonato

15. sódico y se adiciona a gotas a 15-20° en media hora 26,3 partes de cloruro de alfa,beta-dibromopropionilo, disueltas en 20 partes en volumen de acetona. El valor de pH de la mezcla de reacción se mantiene a 6,5-7 mediante adición de una solución de bicarbonato sódico al 10%. Se agita todavía durante 2 horas a 15-20°. El colorante está en parte precipitado. Mediante adición de sal común al 7,5% por volumen de colorante es total la precipitación del colorante acilado. El nuevo colorante formado reactivo de antraquinona de la fórmula

20.

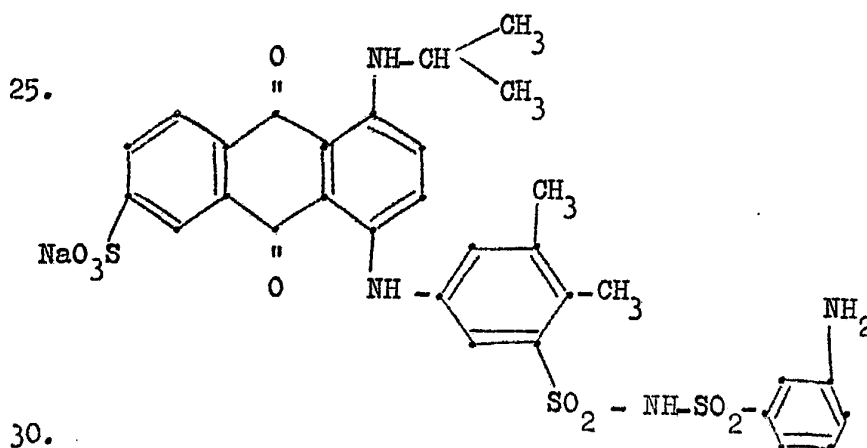


se succiona, se lava con salmuera al 10%, y se seca a 40-50° en vacío. Se obtiene un polvo azul oscuro, acuoso soluble,



que tinte lana de preferencia en presencia de agentes de igualacion (producto de condensacion de aminas alifaticas superiores con oxido de etileno) en baño acido acetico en tonos azul verdosos brillantes solidos a la humedad y de muy buena solidez a la luz. Si se utiliza en lugar de 26,3 partes de cloruro de alfa,beta-dibromopropionilo, 17,5 partes de cloruro de acido alfa-bromoacrilico y se procede por lo demas como en el ejemplo anterior, se obtiene un colorante reactivo similar con propiedades tintóreas igualmente buenas.

10. El acido 1-isopropilamino-4-[3',4'-dimetil-5'-(3"-aminofenil-1")-disulfimida]-fenilamino-antraquinon-6-sulfónico utilizable como producto de partida se obtiene cuando se disuelven 46,1 partes de 3,3'-diamino-5,6-dimetildibencensulfimida en 450 partes de agua a 50° y un valor de pH de 7 - 8 y a esta solución se adiciona 44,6 partes de 1-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico. La mezcla de reacción se calienta a 85-87° y se introduce en solución en el término de 1 hora y en forma de porciones una mezcla de 0,5 partes de polvo de cobre y 20 partes de bicarbonato sódico. Se deja reaccionar durante 4 horas a 80-85°, la solución del colorante se filtra de lo no disuelto y precipita el colorante de la fórmula

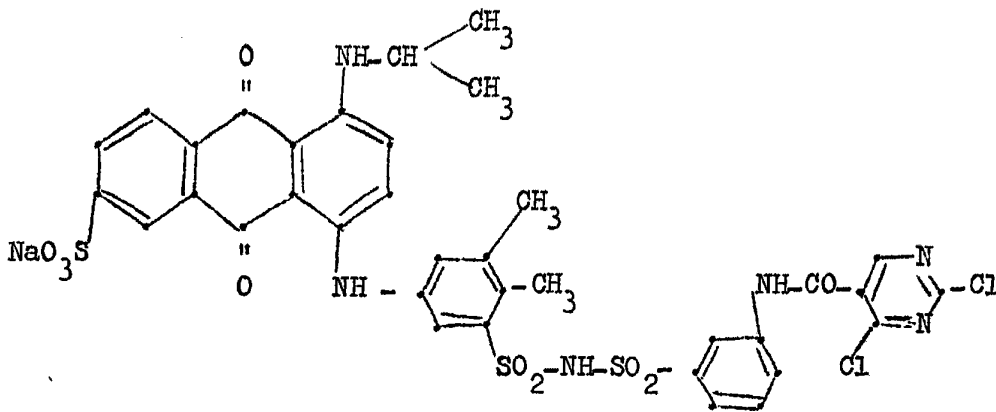




con 12% de cloruro sódico por volumen de colorante. Se filtra y se lava con solución de cloruro sódico al 10%.

Ejemplo 9

5. 69,8 partes de ácido 1-isopropilamino-4-[3',4'-dimetil-5'-(3"-aminofenil-1")-disulfimido]-fenilaminoantraquinon-6-sulfónico según el ejemplo 8 se disuelven en 1200 partes de agua a un valor de pH de 7,5-8. Luego se adiciona a gotas en 10 minutos y a 15-30° 23 partes de cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico. El valor de pH de la mezcla de reacción se mantiene a 5-6 mediante adición de una solución al 10% de o-fosfato sódico terciario. Después de 3 horas y media de agitación a 15-20° finaliza la condensación. La solución de colorante azul se filtra y precipita con 85 partes de cloruro sódico el nuevo colorante de antraquinona reactivo de la fórmula
- 10.
- 15.



20. se succiona y se lava con solución de sal común al 10% y se seca a 60° en vacío.

Se fulardea algodón con una solución, que consta de 20 partes del colorante reactivo según el ejemplo anterior y 20 partes de bicarbonato sódico en 1000 partes de agua, se seca y a continuación se utiliza durante 5 minutos un calor seco de

25.



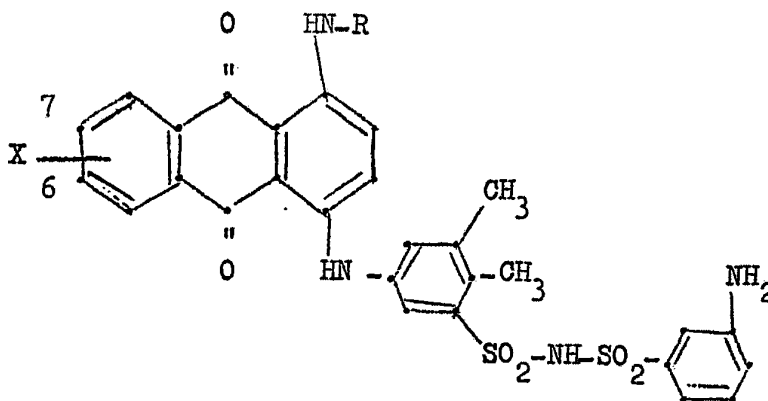
418264

140º, y así se obtiene una tinción azul verdosa, muy pura, que tras el saponificado muestra muy buena solidez a la humedad y a la luz.

5. Se alcanza un colorante azul verdoso igualmente bueno cuando en lugar de 69,8 partes de ácido 1-isopropilamino-4-[3',4'-dimetil-5'-(3"-aminofenil-1")-disulfimido]-fenilaminoantraquinon-6-sulfónico, se utiliza 71,2 partes de ácido 1-secubutilamino-4-[3',4'-dimetil-5'-(3"-aminofenil-1")-disulfimido]-fenilaminoantraquinon-6-sulfónico.

10. Se obtiene colorantes de antraquinona reactivos asimismo con propiedades igualmente valiosas cuando según los ejemplos 8 y 9 se utiliza dosis equivalentes de los colorantes aminoantraquinónicos substituidos según la tabla 1, columna II, de la fórmula

15.

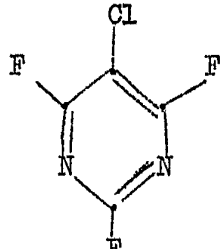
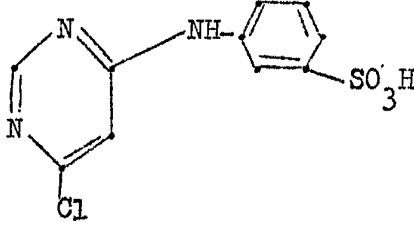

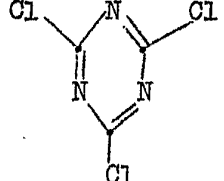
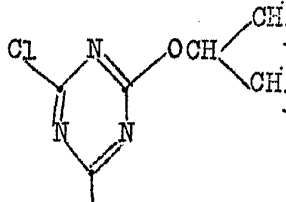
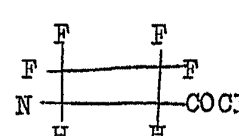
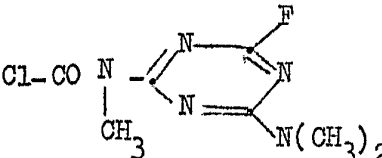


20.

25. o bien las mezclas citadas y en lugar del cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico, dosis equivalentes, de los agentes de acilación relacionados en la columna III.



TABLA I

I		II	III
Número	X	R	Agente de acilación
A	7-SO ₃ H	$-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	ClCO-CH ₂ Cl
B	mezcla 6/7-SO ₃ H	$-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	
C	6-SO ₃ H	$-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	
D	6-SO ₃ H		
E	mezcla 6/7-SO ₃ H	$-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	
F	6-SO ₃ H	$-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$	
G	7-SO ₃ H	$-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	Cl-CO-C=CCl
H	mezcla 6/7-SO ₃ H	$-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	

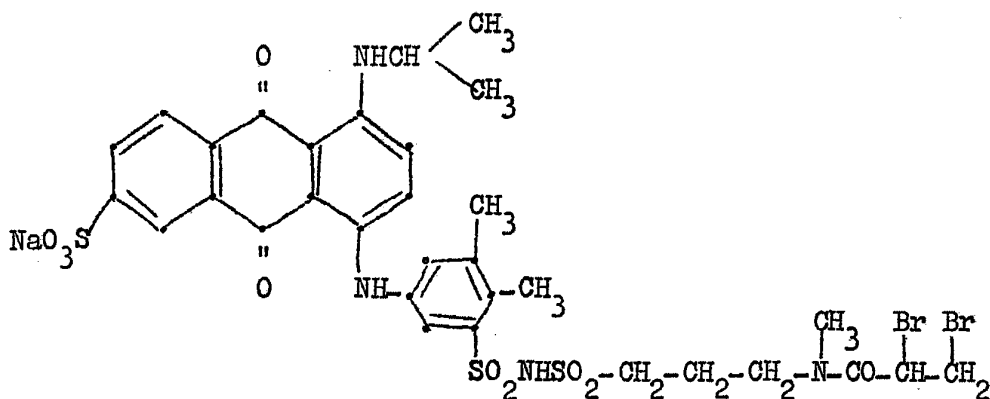
418264

28



Ejemplo 10

- 67,7 partes de ácido 1-isopropilamino-4-[3',4'-dimetil-5'-(3"-metilaminopropil-1")-disulfimido]-fenilaminoantraquinon-6-sulfónico se disuelven en 1000 partes en volumen a un valor de pH de 6-7 y temperatura ambiente. Luego se regula a un valor de pH de 7,8-8 mediante adición de 10 partes de bicarbonato sódico y se adiciona a gotas a 15-20° en media hora 26,3 partes de cloruro de alfa,beta-dibromopropionilo, disueltas en 20 partes en volumen de acetona, con lo que el valor de pH de la mezcla de reacción se mantiene a 6,5-7 mediante adición de una solución al 10% de bicarbonato sódico. Se agita todavía durante 3 horas a 15-20°. El colorante está en parte precipitado. Mediante adición de 10% de sal común por volumen de colorante se completa la precipitación del colorante acilado. El nuevo colorante reactivo formado de antraquinona de la fórmula
- 5.
- 10.
- 15.



20. se succiona, se lava con salmuera al 10% y se seca a 40-50° en vacío. Se obtiene un polvo azul oscuro, acuosoluble, que tinte lana de preferencia en presencia de agentes de igualación (producto de condensación de aminas alifáticas superiores con óxido de etileno) en baño ácido acético en tonos azul verdosos brillantes y sólidos a la humedad y de buena solidez a la luz.
- 25.

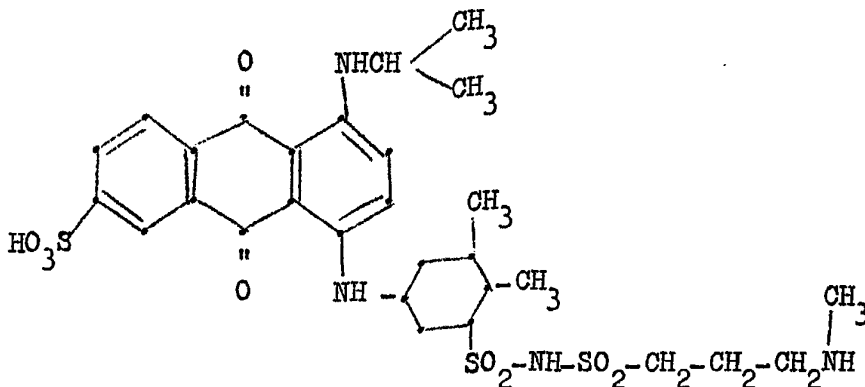
418264



- Si se utiliza en lugar de 67,7 partes de ácido l-isopropilamino-4-[3',4'-dimetil-5'-(3"-dimetilaminopropil-1")-disulfimido]-fenilaminoantraquinon-6-sulfónico, 66,3 partes de ácido l-isopropilamino-4-[4'-metil-3'-(3"-metilaminopropil-1")-disulfimido]-fenil-aminoantraquinon-6-sulfónico o 66,3 partes de ácido l-isopropilamino-4-[3'-(4"-metilaminobutil-1")-disulfimido]-fenilaminoantraquinon-6-sulfónico y se añada además con cloruro de alfa,beta-dibromopropionilo como en el ejemplo anterior, se obtienen colorantes reactivos similares con propiedades tintóreas igualmente buenas.
- 5.
- 10.

- El ácido l-isopropilamino-4-[3',4'-dimetil-5'-(3"-metilaminopropil-1")-disulfimido]-fenilaminoantraquinon-6-sulfónico utilizado por ejemplo como producto de partida se obtiene cuando se disuelve a 50° y un valor de pH de 7-8, 43,5 partes de 3-amino-5,6-dimetilfenil-3'-metilaminopropionildi-sulfimida en 450 partes de agua y a esta solución se adiciona 44,6 partes de l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfonato sódico. La mezcla de reacción se calienta a 85-90° y se introduce en la solución en el término de 1 hora y en forma de porciones una mezcla de 0,5 partes de polvo de cobre y 20 partes de bicarbonato sódico. Se deja reaccionar durante 4 horas a 85-90°, la solución del colorante se filtra del resto de suspensión de cobre y precipita el colorante de la fórmula
- 15.
- 20.

25.



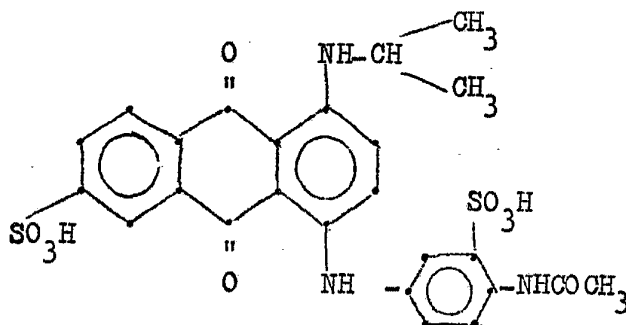


con 15% de cloruro sódico por volumen de colorante. Se filtra y se lava con solución al 10% de cloruro sódico.

- La 3-amino-5,6-dimetilfenil-3'-metilaminopropilidisulfimida necesaria para la base azul de antraquinona se obtiene por ejemplo a partir de 3-nitro-5,6-dimetilsulfamida mediante condensación con cloruro gamma-cloropropansulfónico para formar la 3-nitro-5,6-dimetilfenil-3'-cloropropilidisulfimida correspondiente, luego se hace reaccionar con solución de monometilamina acuosa para formar el compuesto de 3'-metilaminopropilidisulfimida correspondiente con reducción subsiguiente del compuesto nitro en solución acuosa con hielo para constituir la amina correspondiente.

Ejemplo 11

- 50,4 partes de sal sódica del ácido l-acetilamino-4-aminofenil-2-sulfónico se suspenden junto con 44,6 partes de sal sódica del ácido l-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6-sulfónico y 20 partes de bicarbonato sódico en 350 partes de agua. Esta mezcla se calienta a 70° y se espolvorea bajo buena agitación en el término de 3 minutos una mezcla de 0,6 partes de cobre y 0,4 partes de cloruro de cobre. Se agita de nuevo durante 15 horas a 80-85°. Después de este tiempo precipita el ácido del colorante formado con ácido clorhídrico acuoso. Este precipita en forma cristalina. Se succiona y se lava con una mezcla diluida de alcohol-agua-ácido clorhídrico. El ácido del colorante de la fórmula

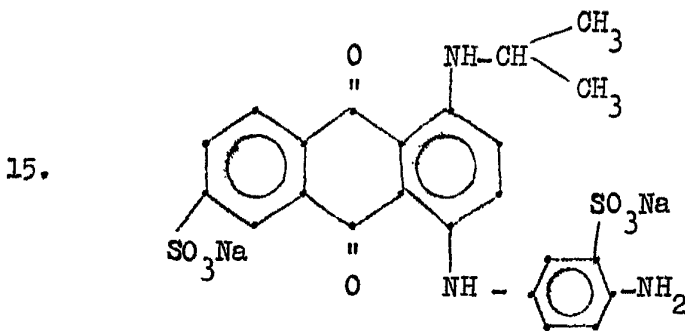


418264

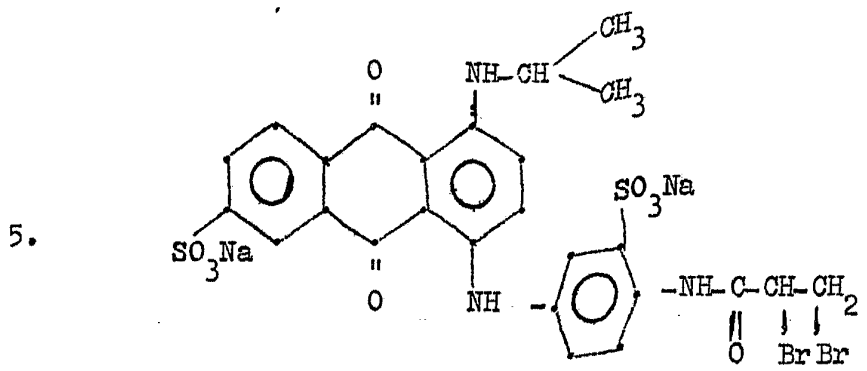


Se agita a reflujo a continuación tal cual en una mezcla de 500 partes de etanol y 500 partes de ácido clorhídrico al 36% hasta que se origina la saponificación total del grupo de acetilo.

5. El ácido del nuevo colorante formado se succiona y el género del nuche se lava a fondo con una mezcla de alcohol-agua-ácido clorhídrico. El ácido del colorante se suspende luego en 300 partes de agua, se regula a un pH de 7,5 con solución acuosa diluida de hidróxido sódico y precipita con cloruro sódico al 10% la sal sódica del colorante de la fórmula



20. 14,4 partes de esta sal de colorante se disuelven a un pH de 6-7 y a temperatura ambiente en 200 partes de agua. Se regula a pH de 7,8-8 mediante adición de 2,5 partes de bicarbonato sódico y se adiciona a gotas a 15-20° en media hora 3,1 partes en volumen de cloruro de alfa,beta-dibromopropionilo, disueltos en 5 partes en volumen de acetona. El valor de pH de la mezcla de reacción se mantiene a 6,5-7 mediante adición de una solución al 10% de bicarbonato sódico. Se agita todavía durante 2 horas a 5-20°. El colorante precipita con 10% de sal común y el colorante reactivo de antraquinona azul verdoso de la fórmula
- 25.
- 30.



se succiona, se lava con salmuera al 10% y se seca a 40-50° en vacio.

10. Se alcanza un colorante reactivo azul verdoso similar cuando en lugar de 14,4 partes de un ácido 1-isopropilamino-4-(3'-sulfo-4-amino)-fenilaminoantraquinon-6-sulfónico, se utiliza 14,4 partes de ácido 1-isopropilamino-4-(3'-sulfo-4'-amino)-fenilaminoantraquinon-7-sulfónico.

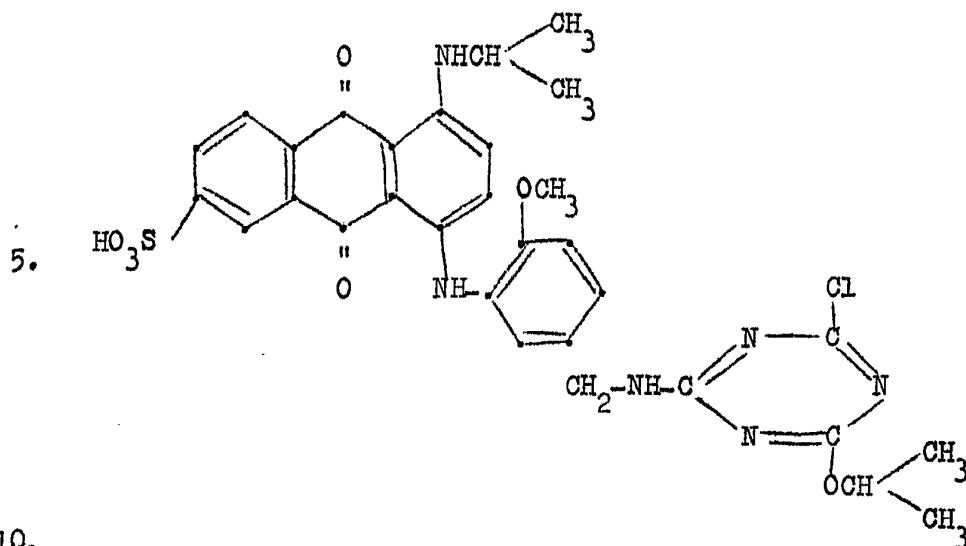
15. Ejemplo 12

49,5 partes de ácido 1-isopropilamino-4-(2'-metoxi-5'-aminometan)-fenilaminoantraquinon-6-sulfónico se disuelven a un valor de pH de 6-7 y a temperatura ambiente en 1000 partes de agua. Luego se adiciona a gotas bajo buena agitación y a 20-25° 2^o,8 partes de isopropoxidiclorotriacina, disueltas en 40 partes en volumen de acetona, con lo que el valor de pH de la mezcla de acilación se mantiene entre 6 y 7 mediante adición a gotas de lejía de sosa 2 n. Después de unas 6 horas de agitación a temperatura ambiente la acilación es completa y el colorante está en parte precipitado. Precipita cuantitativamente mediante adición de 5% de sal común por volumen de colorante. El colorante reactivo de antraquinona así formado, de la fórmula

20.

25.

418264



15. se succiona, se lava con salmuera al 10% y se seca a 40-50° en vacío. Se tñe algodón con una solución, que consta de 20 partes del colorante reactivo anterior y 20 partes de bicarbonato sódico en 1000 partes de agua, se fulardea se seca y a continuación se mantiene durante 5 minutos en un calor seco de 140°, y se obtiene una tinción azul verdosa, muy pura, que tras el saponificado muestra una solidez muy buena a la humedad y a la luz.

20. Si se utiliza en lugar de la dosis indicada de ácido 1-isopropilamino-4-(2'-metoxi-5'-aminometan)-fenilaminoantraquinona-6-sulfónico, una mezcla de 49,5 partes de 1-isopropilamino-4-(2'-metoxi-5'-aminometan)-fenilaminoantraquinon-6-respectivamente -7-sulfonato sódico en proporción 1:1, que se obtiene mediante condensación de la misma proporción de mezcla de 1-isopropilamino-4-bromoantraquinon-6- respectivamente -7-sulfonato sódico con 2-metoxi-5-acetilaminometananilina y subsiguiente saponificación de los grupos de aceto en la estructura del colorante y así se forma un azul reactivo verdoso similarmente puro. La amina para ello utilizada puede prepararse según métodos usuales, por ejemplo mediante

25. reacción de 2-metoxinitrobenzoceno con formaldehido y ácido



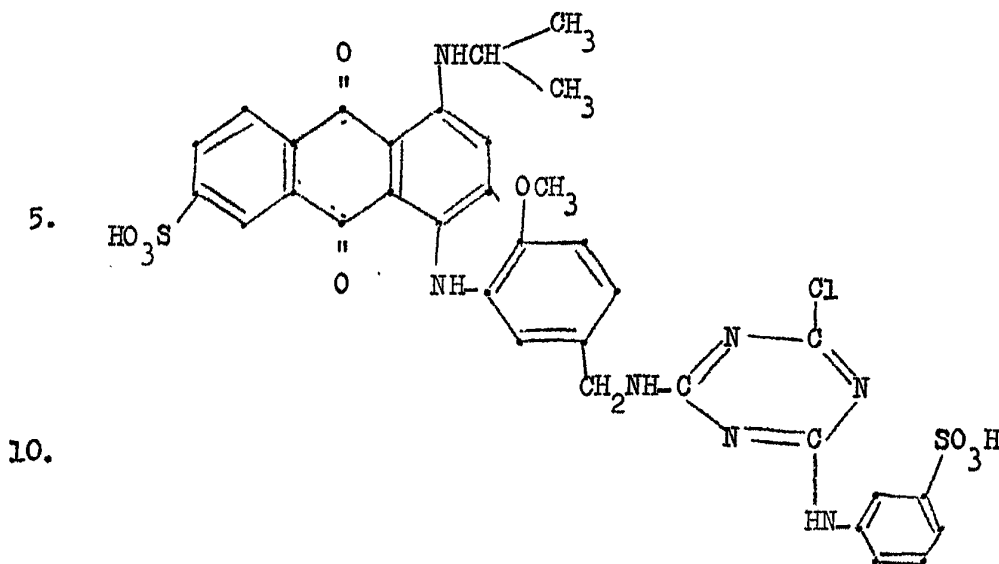
clorhídrico para constituir el compuesto 5-clorometánico que se presiona con amoniaco líquido a temperatura ambiente para constituir el compuesto 5-aminometánico. Este compuesto se acila para formar el compuesto 5-acetilaminometánico y a continuación se reduce mediante reducción del grupo nitro para formar la 2-metoxi-5-acetilaminometananilina de punto de fusión 119°.

Si se utiliza como componente reactivo la dosis correspondiente de 2-metoxi-4,6-diclorotriacina, 2-fenoxi-4,6-diclorotriacina, 2-etoxietoxi-4,6-diclorotriacina o el producto de condensación de un mol de bromuro de triclanógeno y ácido metanílico, se obtiene colorantes con propiedades similares. Igualmente puede utilizarse dosis correspondientes de los compuestos, que se obtienen mediante condensación de cloruro de triclanógeno con amoniaco o una de las aminas siguientes: etilamina, anilina, ácido sulfanílico, ácido ortanílico, ácido antranílico, ácido 1-naftilamino-6-sulfónico, morfolina, etanolamina o dietanolamina.

Ejemplo 13

49,5 partes de ácido 1-isopropilamino-4-(2'-metoxi-5'-aminometan)-fenilaminoantraquinon-6-sulfónico se disuelven a un pH de 6-7 en 1000 partes de agua y la solución se enfría de 0 a 5°. La solución se trata con 18,4 partes de cloruro de triclanógeno, disueltas en 40 partes en volumen de acetona. La mezcla se agita de 1 a 2 horas, con lo que el valor de pH se mantiene constantemente entre 6 y 7 mediante carbonato sódico. Luego se adiciona una solución de 20 partes de metanilato de sodio en 200 partes de agua. La mezcla se calienta a 25° y se regula a un valor de pH de 6 a 6,7 con ayuda de carbonato sódico. Tras finalizar la condensación precipita por salificado con sal común el colorante, se nucha, se lava con salmuera y se seca. Corresponde en la forma de su ácido de la fórmula

418264



y tiñe algodón en tonos verdosos puros.

Prescripción de teñido I

15. En un baño, que contiene 500 partes de agua, 0,5 partes de sulfato sódico, 0,4 partes de ácido acético y 0,2 partes de colorante según el ejemplo 2, se introducen a 40°, 10 partes de franela de lana. Se eleva la temperatura en el término de 30 minutos homogéneamente hasta ebullición y la
20. franela de lana se tiñe todavía durante 1 hora a temperatura de ebullición. El género teñido se enjuaga luego y se acaba como es usual. Se obtiene una tinción azul verdosa, pura, muy homogénea. Si se utiliza en lugar de ácido acético la misma dosis de ácido sulfúrico y se tifie como se ha indicado en ...
25. el ejemplo, se obtiene una tinción azul verdosa con las mismas propiedades.

Prescripción de teñido II

30. En un baño de teñido que contiene en 500 partes de agua 0,40 partes de ácido acético al 40%, 0,25 partes de sulfonato de éster butílico del ácido ricinólico y 0,20 partes de colorante del ejemplo 5, se introduce a 40° 10 partes de un tejido de poliamida sintética. La temperatura se eleva

418264



5. homogéneamente en el término de 30 minutos hasta el punto de ebullición y se tiñe todavía durante 1 hora a débil ebullición. El tejido se enjuaga de nuevo y se seca. Se obtiene una tinción verde amarillenta exenta de bandas y homogénea, que muestra una buena solidez al lavado y a la luz.

Prescripción de teñido III

10. Se disuelve 2 partes del colorante obtenido en el ejemplo 8 en 4000 partes de agua, se adiciona 10 partes de sulfato sódico cristalizado y en el baño de teñido así obtenido se introduce a 40-50° 100 partes de lana bien humedecida. Luego se adiciona 2 partes de ácido acético al 40%, se lleva a ebullición en el término de media hora y se tiñe hirviendo durante 3/4 de hora. Seguidamente la lana se enjuaga con agua fría y se seca. La lana queda teñida en tonos azules sólidos al lavado y de buena solidez a la luz.
- 15.

Prescripción de teñido IV

20. 2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 9 se disuelven en 100 partes de agua bajo adición de 0,5 partes de m-nitrobencensulfonato sódico. Con la solución obtenida se impregna un tejido de algodón, de forma que aumente 75% de su peso y luego se seca.

25. Seguidamente el tejido se impregna con una solución calentada a 20°, que contiene por litro 5 gramos de hidróxido sódico y 300 gramos de cloruro sódico, se escurre del 75% de su aumento de peso, la tinción se vaporiza durante 60 segundos de 100 a 101°, se enjuaga, se saponifica durante un cuarto de hora en una solución hirviente al 0,3% de un detergente exento de iones, se enjuaga y se seca. Se obtiene una tinción azul verdosa, pura, con solidez característica a la luz y a la humedad.
- 30.



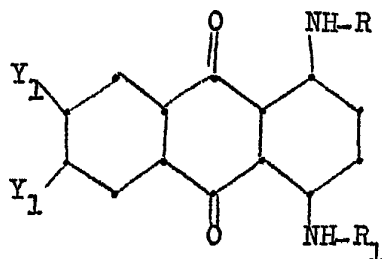
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº

5. 12755/72 del 29 de Agosto de 1972 y nº 10398/73 del 17 de Julio de 1973.

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona de la fórmula

10.



(I)

15.

donde

R es un radical de alquilo secundario o un radical de cicloalquilo con hasta 8 átomos de carbono,

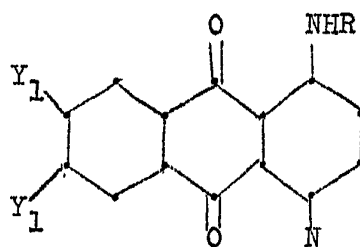
una Y₁ significa hidrógeno y la otra un grupo de ácido sulfónico y

20.

R₁ es un radical alifático, aromático o heterocarbo-
mático,

caracterizado porque se hace reaccionar una antraquinona de la fórmula

25.



(II)

30.

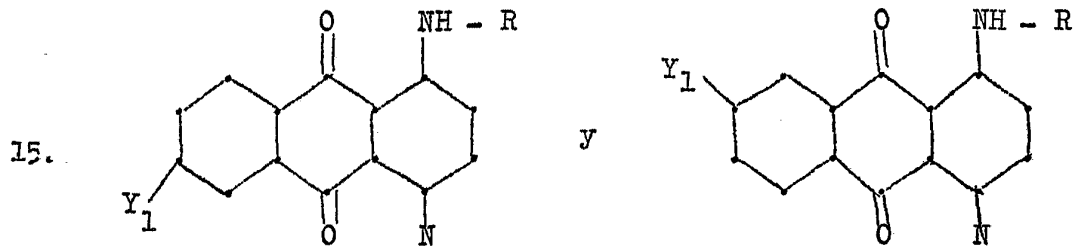
donde



N significa un grupo de partida nucleofugo, con un compuesto de la fórmula H_2N-R_1 (IV) o con una amida de ácido sulfónico aromático correspondiente de la fórmula $V-NH-R_1$ donde V es el radical de un ácido sulfónico aromático, y los colorantes de antraquinona obtenidos, a menos que contengan un grupo de hidroxilo o mercapto libre o un grupo amínico primario o secundario, se tratan eventualmente con un agente de acilación.

5. que contengan un grupo de hidroxilo o mercapto libre o un grupo amínico primario o secundario, se tratan eventualmente con un agente de acilación.

10. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de una mezcla de antraquinonas de las fórmulas



donde N, Y_1 y R tienen la significación indicada.

20. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se parte de antraquinonas, donde R es un radical de alquilo de la fórmula



25.

donde

R' y R'' son radicales de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en cada caso, en donde sin embargo R' y R'' contienen juntos 6 átomos de carbono a lo sumo.

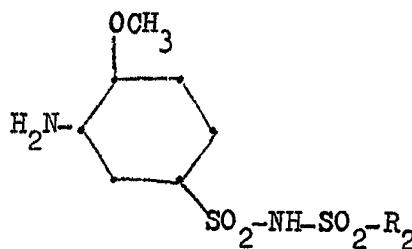
30.

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se parte de antraquinona, donde R es un grupo de isopropilo.



5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se hace reaccionar una halogenoantraquinona de la fórmula indicada con una amina de la fórmula H_2N-R_1 , donde R_1 significa un radical de alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente substituido con halógeno, NH_2 , OH , alcoxilo de peso molecular inferior, acilamino o aciloxilo o con arilo, un radical bencénico eventualmente substituido con alquilo de peso molecular inferior, alcoxilo o acilamino, ariloxilo, ariltio, arilsulfonilo, arilmetileno, aminometileno, grupos sulfónicos o de sulfonamida.

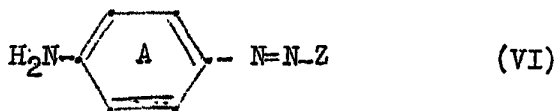
6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se hace reaccionar una halogenoantraquinona de la fórmula indicada con una anilina substituida con grupos de metilo y/o de metoxilo o una amina de la fórmula



donde

R_2 es un radical alifático saturado, de peso molecular inferior o un radical de fenilo eventualmente substituido con halógeno o alquilo o alcoxilo de peso molecular inferior.

7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se hace reaccionar una halogenoantraquinona de la fórmula indicada con un compuesto aminoazoico de la fórmula



30.



donde

Z significa un radical de la serie naftalínica o bencénica, una acetoacetamida o un radical heteroaromático y

5. el anillo bencénico A puede estar substituido.

8.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque se utiliza un compuesto aminoazoico de la fórmula indicada, donde el radical bencénico A es insubstituido o está substituido con fluor, cloro, bromo, nitro, alquilo, alcoxilo, alcoxicarbonilo, alquilsulfonilo o etilsulfoniloxilo y Z es un radical de acetoacetanilida o un grupo de hidroxilo o aminopirazolilo, donde el radical de pirazolilo lleva radicales de alquilo y/o radicales de fenilo eventualmente substituido.

10.

15.

9.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque se utiliza un compuesto aminoazoico, donde el anillo bencénico A es insubstituido o está substituido con fluor, cloro, bromo, nitro, alquilo, alcoxilo, alcoxicarbonilo, alquilsulfonilo o alquilsulfoniloxilo, y Z es un radical de fenilo o un radical de fenilo substituido con nitro, fluor, cloro, bromo, alquilo, alcoxilo, alcoxicarbonilo, alquilsulfoniloxilo o alquilsulfonilo.

20.

10.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque un colorante de antraquinona de la fórmula I, donde a R está enlazado un grupo amino acilable, se trata con un agente de acilación fibrorreactivo.

25.

11.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque un grupo amínico primario enlazado al substituyente R₁ se trata con un haluro de acilo, cuyo radical de acilo es un radical hexagonal o pentagonal, heterocíclico que contiene por lo menos un átomo de nitrógeno, y que posee por lo menos un grupo desdoblable.

30.

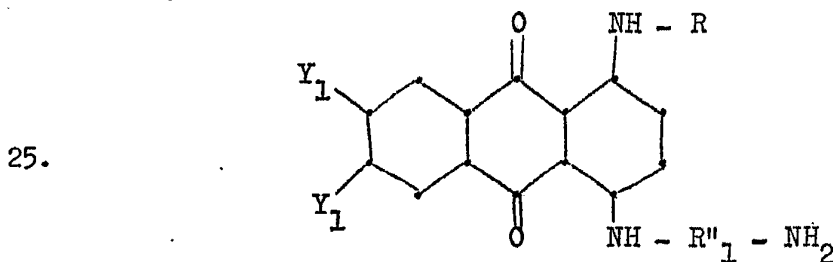


12.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 11, caracterizado porque en calidad de agente de acilación se utiliza una 2,4,6-trihalogenotriacina, en la cual se intercambia eventualmente antes o después de la acilación un átomo de halógeno por el radical de una amina primaria o secundaria, un alcohol o fenol o un mercaptano.

13.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque un grupo amínico primario enlazado al sustituyente R_1 se trata con un haluro de ácido cuyo radical de ácido es un radical de alcanilo o alquilsulfonilo que contiene de 2 a 5 átomos de carbono, que lleva un grupo desdoblable o un átomo desdoblable, o un radical de alquenoilo eventualmente substituido con un átomo desdoblable o un grupo desdoblable.

14.- Procedimiento, según las reivindicaciones 10 y 13, caracterizado porque en calidad de agente de acilación se utiliza cloruro o bromuro de ácido alfa,beta-dicloro- o -dibromopropiónico.

15.- Procedimiento, según las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado porque se parte de una antraquinona de la fórmula



donde

30. R tiene la significación indicada en la reivindicación 1,

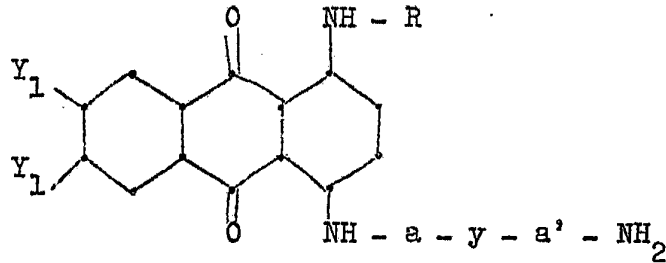
una Y_1 es un grupo de ácido sulfónico y

R''_1 es un radical de arileno o aralquileno.



16.- Procedimiento, según las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado porque se parte de una antraquinona de la fórmula

5.



10.

donde

Y_1 y R tienen la significación indicada y a y a' significan, cada una, un radical de fenileno eventualmente substituido, e

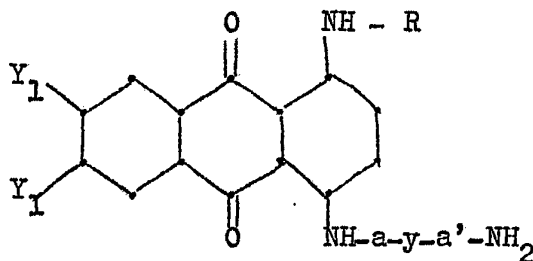
15.

y significa un enlace directo o un miembro de puente de la fórmula - O -, -S -, - NR₃ -, - CH₂ -, N=N -, - C=N -, - CO -, -SO₂ -, - OCO -, - NR₃CO -, - NR₃SO₂ -, o - SO₂-NH- - SO₂ -, donde R₃ representa hidrógeno o un radical de alquilo inferior.

20.

17.- Procedimiento, según las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado porque se parte de una antraquinona de la fórmula

25.



donde

30.

Y_1 y R tienen la significación indicada y a significa un radical de fenileno eventualmente substituido y

418264



a' significa un radical de alquileo e
y es un grupo de la fórmula $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$.

18.- Procedimiento para la preparación de colorantes de antraquinona.

5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 51 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de Agosto de 1973

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firma
Firmado: FELIPE PRIETO

mpc.

mpc