



- R_1 y R_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico de peso molecular bajo; y
- A_1 y A_2 significan un radical tinable, diferente o igual, con 3 a 6 anillos condensados.
- 5.

En calidad de radicales R_1 y R_2 entran en cuenta los grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono (como los grupos de metilo, etilo, propilo o isopropilo) y preferentemente los átomos de hidrógeno.

10. En calidad de radicales tinables A_1 y A_2 entran en cuenta los radicales de compuestos policíclicos, como las antrapirimidinas, las antrapiridonas, las antrapirimidonas, las azabenzantronas, las benzoantronas, las antantronas, las antrimidas, las isotiazolantronas, las pirazolantronas, las pirimidantronas, los compuestos antraquinónicos que se derivan
15. del 9,10-dioxoantraceno y que eventualmente contienen todavía otros anillos carbocíclicos y heterocíclicos yuxtacondensados, como las quinazolinantraquinonas, las oxazolantraquinonas, las tiazolantraquinonas, las oxadiazolantraquinonas, las pirazo-
20. lantraquinonas, las piracinoantraquinonas y, preferentemente ligadas en posición 2 u 8, las 3,4-ftaloilacridonas, lo mismo que los radicales, ligados en posición 1 ó 2, de entraquinonas, radicales todos ellos que pueden llevar los substituyentes usua-
25. les para los colorantes de tina. Substituyentes de esta índole son, por ejemplo: los átomos de halógeno (en particular, cloro-flúor o bromo) y los grupos de alquilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, aralcoxilo, arilamino, alquilmercapto, arilmercapto, ciano y tiociano. Por "alquilo" se significan particularmente, aquí y en lo que sigue, radicales con 1 a 4 áto-
30. mos de carbono; por "arilo", en particular radicales como los de fenilo, tolilo, clorofenilo, metoxifenilo o naftilo; y por "aralquilo", en particular el radical bencílico. Substituyen-

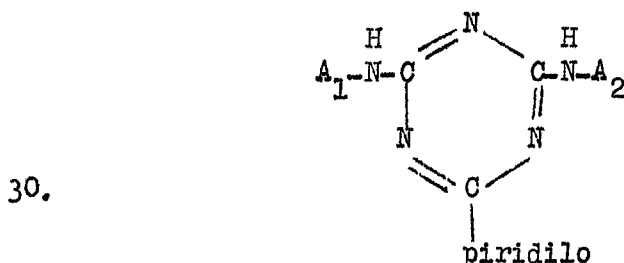


tes especialmente importante son además el grupo acílico y el grupo acilamínico. El concepto de "acilo" abarca sobre todo los radicales de ácidos carboxílicos o sulfónicos aromáticos, en particular los de la serie bencénica, o radicales de peso molecular bajo (es decir, provistos de 1 a 4 átomos de carbono) de alcanofilo o alquilsulfonilo, como, por ejemplo, el radical acetílico, benzoílico, p-clorobenzoílico, p-fenilbenzoílico, bencensulfonílico o toluensulfonílico; y además los radicales carboalcoxicos de peso molecular bajo, lo mismo que los grupos de amida de ácido sulfónico o de amida de ácido carboxílico, cuyo átomo de nitrógeno puede estar substituido con radicales de alquilo o arilo, como, por ejemplo, el radical carboetoxílico, carbamoílico o sulfamoílico.

El radical de X entran en cuenta los radicales de los N-heterociclos siguientes: piridina, pirimidina, piridacina, piracina y quinolina, que pueden estar substituidos con grupos de alquilo, de arilo, de aralquilo, de alcoxilo, de ariloxilo, de alquilamino, de arilamino, de alquilmercapto o de arilmercapto o con átomos de halógeno (en particular cloro y bromo).

Son especialmente importantes los colorantes cuya X significa un radical piridínico, el cual puede presentar los substituyentes que se han mencionado antes.

Se prefieren por lo tanto los colorantes de la fórmula general





en la que

A_1 y A_2 significan un radical antraquinónico ligado en la posición 1 ó 2 o bien un radical 3,4-ftaloilacridónico ligado en la posición 2 u 8

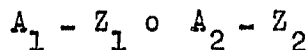
5.

y

A_1 y A_2 y el radical piridínico pueden llevar los sustituyentes que se han indicado.

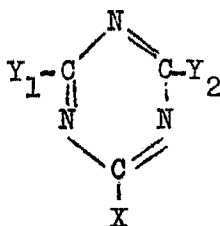
La preparación de los colorantes se realiza por reacción de 2 moles de un compuesto de la fórmula

10.



o de una mezcla de ambos, con una triacina de la fórmula

15.



donde o bien

20.

Z_1 y Z_2 son un átomo de halógeno, mientras que

Y_1 e Y_2 son radicales de la fórmula $-NHR_1$ y $-NHR_2$, o bien

25.

Z_1 y Z_2 son radicales de la fórmula $-NHR_1$ y $-NHR_2$, mientras que

Y_1 e Y_2 son átomos de halógeno.

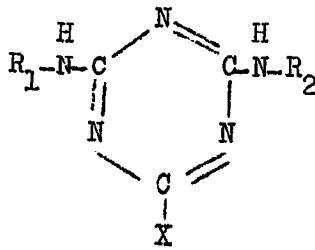
En calidad de átomos de halógeno entran en cuenta el bromo y, preferentemente, el cloro.

30.

Así pues, se condensan 2 moles de un compuesto de la fórmula A_1 -halógeno o A_2 -halógeno, o de una mezcla cualquiera de ambos, con un compuesto de la fórmula general



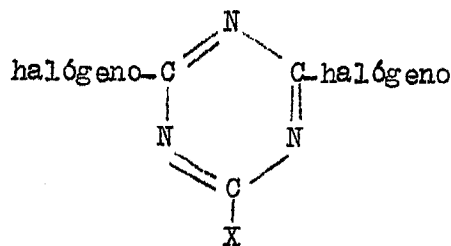
5.



10.

o bien se condensan 2 moles de un compuesto de la fórmula A₁NHR₁ o A₂NHR₂, o de una mezcla cualquiera de ambos, con 1 mol del compuesto de la fórmula general,

15.



20.

El empleo de la mezcla de los compuestos tinables puede efectuarse simultáneamente o por etapas. Mediante tales combinaciones es posible crear matices mixtos.

25.

Estos procedimientos de preparación son de conocimiento general. Si se adopta la primera vía (A₁-halógeno, A₂-halógeno y diaminotriacina), es ventajoso usar un catalizador de CuI-piridina como el que se describe en la patente francesa número 1-603058 (Case 1-6247/E). En este caso cabe señalar como materias de partida A₁-halógeno o respectivamente A₂-halógeno apropiadas las siguientes, por ejemplo:

30.

Halogenantraquinonas, y más precisamente lo mismo halogenantraquinonas alfa que beta, como por ejemplo:

- 1-cloroantraquinona,
- 1,3-dicloroantraquinona,
- 1,5-dicloroantraquinona,
- 1,6-dicloroantraquinona,

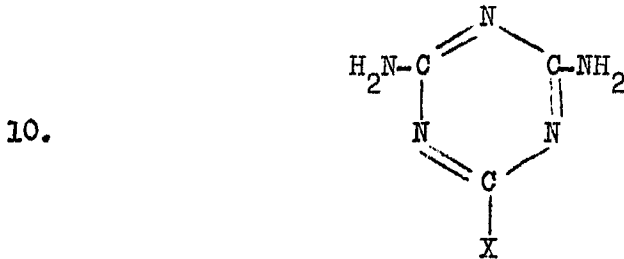


- 1,8-dicloroantraquinona,
1-bromoantraquinona,
1,5-dibromoantraquinona,
1,8-dibromoantraquinona,
5. 2-cloroantraquinona,
2,6-dicloroantraquinona,
2,7-dicloroantraquinona,
2-bromoantraquinona,
2,6-dibromoantraquinona,
10. 2,7-dibromoantraquinona,
1-cloro-5-acetilaminoantraquinona,
1-cloro-4-benzoilaminoantraquinona,
1-cloro-4-(p-clorobenzoilamino)-antraquinona,
1-bromo-4-benzoilaminoantraquinona,
15. 1-bromo-4-(4'-fenilbenzoilamino)-antraquinona,
1-cloro-5-benzoilaminoantraquinona,
1-cloro-5-(p-clorobenzoilamino)-antraquinona,
1-bromo-2-metilanttraquinona,
1-cloro-2-metilanttraquinona,
20. 1-cloro-4-metilanttraquinona,
1-cloro-4-metoxianttraquinona,
1-bromo-2-metoxianttraquinona,
1-bromo-4-metoxianttraquinona,
1-cloro-3-acetil-4-amino-antraquinona,
25. 1-cloro-4-anilido-antraquinona,
1-cloro-4-fenilmercaptoantraquinona,
1-cloro-5-fenilmercaptoantraquinona
2-cloro-3,4-ftaloilacridona,
2, 5, 7-tricloro-3,4-ftaloilacridona,
30. Bz-1-clorobenzoantrona,
Br-1-bromobenzoantrona,
6-Bz-1-diclorobenzoantrona,
6-Bz-1-dibromobenzoantrona,



dicloroantantona,
dibromoantantona,
dibromobenzopirenquinona y
tribromopirantona.

5. En concepto de diaminotriacinas apropiadas cabe citar, por ejemplo, las de la fórmula



donde

15. X = 2-piridilo,
3-piridilo,
4-piridilo,
5- etil-2- piridilo,
2- cloro-3- piridilo,
20. 4- metil-3- piridilo,
2- cloro-4- piridilo,
2- metil-4- piridilo,
2,6- dietil-4- piridilo,
2- propil-6- cloro-4- piridilo,
25. 2- pirimidilo,
4- pirimidilo y
5- pirimidilo.

30. Si se parte de dihalogenotriacinas y compuestos de la fórmula A₁-NHR₁ o A₂-NHR₂, se emplean en lugar de las halogenantraquinonas, como es lógico, las respectivas aminoantraquinonas alfa o beta, como, por ejemplo:

la l-aminoantraquinona,



29

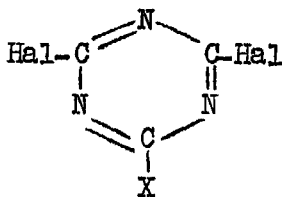
- la 1-amino-4-metoxiantraquinona,
 - la 1-amino-4-acetilaminoantraquinona,
 - la 1-amino-4-benzoilamino-antraquinona,
 - la 1-amino-4-(p-toluensulfonilamino)-antraquinona,
 - 5. la 1-amino-4-(p-clorobenzoilamino)-antraquinona,
 - la 1-amino-4-anilido-antraquinona,
 - la 1-amino-4-[p-(N,N-dimetilsulfamido)-benzoilamino]-
antraquinona,
 - la 1-amino-4-fenilmercapto-antraquinona,
 - 10. la 1-amino-4-(4'-fenil-benzoilamino)-antraquinona,
 - la 1-amino-4-clorocantraquinona
- y asimismo las respectivas 1-aminoantraquinonas que en vez de estar substituidas en la posición 4 lo están en la posición 5 u 8,
- 15. la 2-amino-antraquinona,
 - la 1-amino-2-metil-antraquinona,
 - la 1-amino-3-cloro-antraquinona,
 - la 1-amino-6,7-dicloro-antraquinona,
 - la 1-amino-6-fenilmercapto-antraquinona,
 - 20. la 1-amino-7-fenilmercapto-antraquinona,
 - la 1-amino-6-cloro-7-fenilmercapto-antraquinona,
 - la 1-amino-7-cloro-6-fenilmercapto-antraquinona,
 - la 1,4-diamino-2-acetil-antraquinona,
 - la 2-amino-3-cloro-antraquinona,
 - la 2-amino-4-cloro-antraquinona,
 - 25. la 1-amino-2-cloro-antraquinona,
 - la 1-amino-6-cloro-antraquinona,
 - la 1-amino-3-cloro-6-metil-antraquinona,
 - la 1-amino-2-metil-3-cloro-antraquinona,
 - la 1-amino-7-cloro-antraquinona,
 - 30. la 2-amino-3,4-ftaloilacridona,
 - la 2-amino-6- o 7-cloro-3,4-ftaloilacridona,
 - la 2-amino-6-trifluorometil-3,4-ftaloilacridona,



- la 2-amino-5,7-dicloro-3,4-ftaloilacridona,
- la 2-amino-1,7-dicloro-3,4-ftaloilacridona,
- la 8-amino-5-cloro-3,4-ftaloilacridona,
- la 7-amino-1,2-benzo-5,6-ftaloilacridona,
- 5. la aminoantentrona y
- la aminoisotiazolantrona.

En concepto de dihalogentriacinas apropiadas en las que Hal significa cloro o bromo cabe señalar, por ejemplo, las de la fórmula:

10.



15. donde

X tiene el mismo significado que en las diamino-triacinas que se han citado antes.

Los productos conformes a este invento sirven para teñir y estampar los más diversos materiales, y especialmente para teñir y estampar fibras de celulosa natural o regenerada en presencia de agentes reductores (como, por ejemplo, ditionito).

Las tinturas que se obtienen se distinguen por sobresalientes propiedades de igualdad. Las propiedades de solidez son por lo general muy buenas, en particular la solidez a la luz, al agua, al cloro y a la ebullición en sosa. Los nuevos colorantes reservan bien las fibras de poliéster o las maculan tono en tono, lo que los hace aptos para teñir las fibras mixtas en mezcla con colorantes de dispersión.

Respecto a los colorantes conocidos comparables que en lugar de un radical heterocíclico, y en particular del radical piridílico, contienen un radical fenílico ligado al ani-



llo s-triacínico, los colorantes de este invento se distinguen por menor nocividad para las fibras en la exposición a la luz.

- Los nuevos colorantes pueden emplearse también como pigmentos. Merced a sus propiedades favorables, se los puede utilizar para las más diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa o éteres o ésteres de celulosa, o bien superpoliamidas y respectivamente superpoliuretanos o poliésteres en la masa para hilar, lo mismo que para preparar barnices coloreados o componentes coloreados para los barnices, soluciones coloreadas o productos coloreados de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo, aminoplastos, resinas alquídicas, fenoplastos, poliolefinas (como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno y el poliacrilonitrilo), goma, caseína, silicona y resinas de silicona. Además, son utilizables con ventaja en la fabricación de lápices de colores, preparados cosméticos o placas de laminación.

20.

Ejemplo 1

- A una suspensión constituida por 10 partes de 1-cloroantraquinona, 3,75 partes de 2,4-diamino-6-(4'-piridil)-s-triacina y 5,3 partes de carbonato sódico en 70 partes de nitrobenceno se añade una solución de 0,55 partes de yoduro de cobre en 3 partes de piridina.

25.

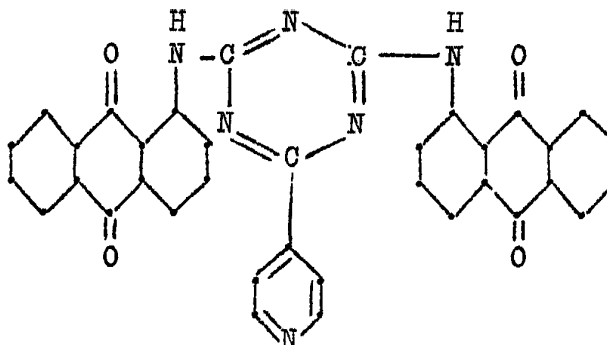
- Se calienta todo ello hasta 180-185° en el curso de 1 hora y a continuación se agita la mezcla a esta temperatura durante 4 horas. Luego se enfría la masa reaccional hasta 80°, se la filtra y se lava el residuo con nitrobenceno, luego con metanol y por último, a fondo con agua. Para excluir el cobre eventualmente presente, se agita el colorante

30.



amarillo durante 1/2 hora en ácido nítrico diluido, a 80°. Luego se le separa por filtración, se le lava neutramente y se le seca. Se obtienen 11,2 partes de un colorante amarillo de la fórmula

5.



10.

Este colorante tñe el algodón, en tina de hidrosulfito, en tonos amarillos de buenas propiedades de solidez.

Se obtienen colorantes de propiedades semejantes reemplazando las 3,75 partes de 2,4-diamino-6-(4'-piridil)-s-triacina por las partes indicadas en la columna I de la tabla que sigue de los compuestos mencionados en la columna II.

Tabla I

20. I	II
3,75	2,4-diamino-6-(2'-piridil)-s-triacina
3,75	2,4-diamino-6-(3'-piridil)-s-triacina
4,1	2,4-diamino-6-(4'-metil-3'-piridil)-s-triacina
4,4	2,4-diamino-6-(2'-cloro-3'-piridil)-s-triacina
25. 3,8	2,4-diamino-6-(5'-pirimidil)-s-triacina

Ejemplo 2

Si en el Ejemplo 1 se reemplazan las 10 partes de 1-cloroantraquinona por la cantidad indicada en la columna I de la tabla que sigue de las halogenantraquinonas reseñadas en la columna II, se obtienen colorantes que tñen el algodón, en tina,

30.



con los matices reseñados en la columna III.

Tabla 2

I	II	III	
5.	11,2	1-bromoantraquinona	amarillo
	10,0	2-cloroantraquinona	amarillo
	15,1	1-cloro-4-benzoilamino-antraquinona	rojo
	15,35	1-cloro-4-(p-clorobenzoilamino)-antraquinona	rojo
	15,1	1-cloro-5-benzoilamino-antraquinona	amarillo dorado
10.	15,35	1-cloro-5-(p-clorobenzoilamino)-antraquinona	amarillo dorado
	10,6	1-cloro-4-metil-antraquinona	amarillo
	11,2	1-cloro-4-metoxi-antraquinona	anaranjado
	12,4	1-bromo-4-metoxi-antraquinona	anaranjado
15.	12,4	1-cloro-3-acetil-4-amino-antraquinona	azul
	13,8	1-cloro-4-anilido-antraquinona	azul
	14,5	1-cloro-5-fenilmercapto-antraquinona	amarillo
	14,8	2-cloro-3,4-ftaloilacridona	azul
	16,75	1-bromo-4-benzoilamino-antraquinona	rojo

20.

En lugar de la diaminotriacina mencionada en el Ejemplo 1, pueden emplearse con resultados igualmente bueno los compuestos reseñados en la tabla I.

Ejemplo 3

25.

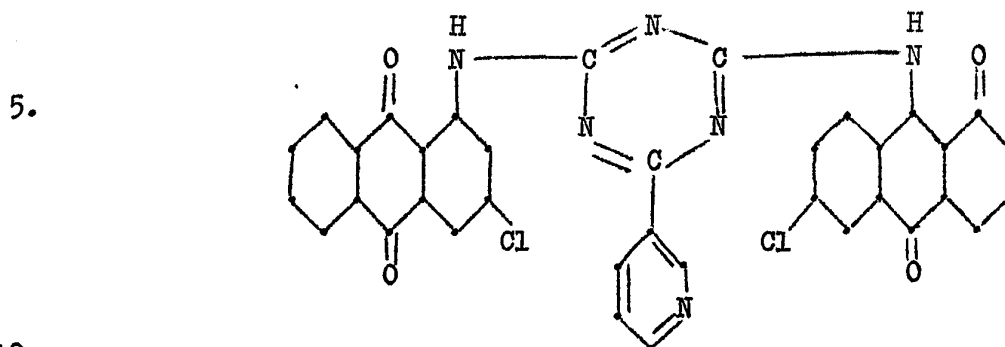
Se agitan a 185° durante 4 horas en 70 partes de nitrobenzenceno 11,4 partes de 1,3-dicloroantraquinona y 3,75 partes de 2,4-diamino-6-(3'-piridino)-s-triacina en presencia de 5,3 partes de carbonato sódico, 1 parte de yoduro de cobre y 4 partes de piridina.

30.

El colorante amarillo formado se separa por filtración a 80° y se elabora de la manera que se ha descrito en el



Ejemplo 1. Se obtienen así 12 partes del colorante de la fórmula



El colorante, tratado con hipoclorito sódico de la manera ordinaria, tiñe en tina el algodón con matices de un amarilloverdoso brillante, sólido a la luz y a la humedad.

15. Si se reemplazan las 11,4 partes de 1,3-dicloroantraquinona por 11,4 partes de 1,6-dicloroantraquinona o respectivamente de 1,7-dicloroantraquinona, se obtiene un colorante que tiñe el algodón, en tina, con matices amarillos neutros.

20. Prescripción tintórea I:

A temperatura de 50 a 70°, se tina 1 parte de colorante con 10 volúmenes de lejía de sosa cáustica de 36° Bé y 5 partes de hidrosulfito sódico en 200 partes de agua. Se añade esta tina generatriz a un baño tintóreo que contiene, en 25. 2000 partes de agua, 5 volúmenes de lejía de sosa cáustica de 36° Bé y 3,7 partes de hidrosulfito sódico y, a 40°, se introducen 100 partes de algodón. Al cabo de 10 minutos se agregan 15 partes de cloruro sódico y al cabo de 20 minutos más otras 15 partes y se tiñe a 40° durante 45 minutos. Luego se exprime el algodón, se le oxida y se le acaba de la manera ordinaria.

30.

Prescripción tintórea II:



- Se muelen en húmedo 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 1 y 0,5 partes del amarillo de dispersión 84 del CI con 2,5 partes de una solución acuosa al 50% de la sal sódica del ácido dinaftilmetandisulfónico. Con este preparado colorante, 2 partes de sulfato amónico y 1000 partes de agua se prepara un baño y se ajusta el pH de éste, valiéndose de fosfato monosódico, a 6,0-6,9.
- 5.

- En este baño se introducen 100 partes de un tejido mixto de algodón y poliéster (67% de poliéster) y se calienta en el curso de 45 minutos hasta 120-125° C. Se tinte a esta temperatura y en recipiente cerrado durante 60 minutos, se deja enfriar hasta 60-70° C y se añaden 20 volúmenes de lejía de sosa cáustica de 36° Bé y 5 partes de hidrosulfito sódico. Al cabo de 45 minutos, se exprime el tejido, se le oxida y se le acaba de la manera ordinaria. Se obtiene un tejido mixto teñido de amarillo.
- 10.
- 15.

Tinción pigmentaria

- Se mezclan 5 partes del colorante mencionado en el Ejemplo 1 con 95 partes de ftalato de dioctilo y se muele la mezcla en un molino de bolas hasta que las partículas del colorante son menores de 3 micras.
- 20.

- 0,8 partes de esta pasta de ftalato de dioctilo se mezclan con 13 partes de cloruro de polivinilo, 7 partes de ftalato de dioctilo y 0,1 partes de estearato de cadmio y luego se lamina la mezcla durante 5 minutos en una calandria de dos rodillos, a 140°.
- 25.

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

Tinción con laca

30. a) Nitrolaca

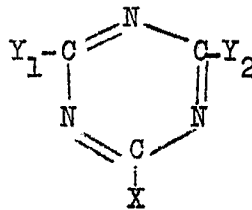
Se muelen en un molino de pitones 40 partes de una



donde

- X significa un radical heterocíclico nitrogenado ligado por medio de un átomo de carbono;
- R_1 y R_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico de peso molecular bajo;
5. y
- A_1 y A_2 significan un radical tinable, diferente o igual, con 3 a 6 átomos de carbono, caracterizado por condensarse, en la relación molar de 2:1,
10. un compuesto de la fórmula A_1-Z_1 o A_2-Z_2 , o bien una mezcla de ambos, con una triacina de la fórmula :

15.



donde

20. Z_1 y Z_2 son cada uno un átomo de halógeno, mientras que
- Y_1 e Y_2 son radicales de la fórmula $-NHR_1$ y $-NHR_2$.

25. 2.- Procedimientos según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de triacina en la que X es un radical, eventualmente substituído, de la serie piridínica, pirimidínica, piridacínica, piracínica o quinolínica.

30. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de compuestos de las fórmulas ya indicadas en los que A_1 y A_2 significan cada uno un radical antraquinónico ligado en la posición 1 ó 2 o bien significan un radical 3,4-ftaloilacridónico ligado en la posición 2 u 8, X significa un radical piridílico, eventualmente substituído con grupos de alquilo, arilo, aralquilo, alcoxilo, ariloxilo,

m/c



alquilamino, arilamino, alquilmercapto o arilmercapto o con átomos de halógeno (en particular, cloro y bromo) y R_1 y R_2 son hidrógeno.

5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por partirse de triacinas en las que X es un radical 2-piridílico, 3-piridílico, 4-piridílico o 5-piridílico.

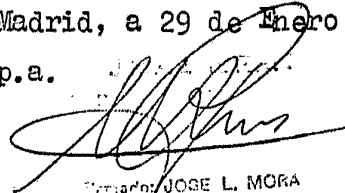
10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse de compuestos de la fórmula A_1-Z_1 o respectivamente A_2-Z_2 en los que A_1 y A_2 son radicales tinables insustituídos o bien radicales sustituidos con cloro, flúor, bromo o grupos de alquilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, aralcoxilo, alquilarino, arilamino, alquilmercapto, arilmercapto, ciano, tiociano, acilo o acilamino.

15. 6.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes de tina triacínicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 29 de Enero de 1974

p.a.


Firmado: JOSE L. MORA

mpc.

m/c