



en la que

R es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

$R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

5.

y

$A_1$  y  $A_2$  son cada uno un radical tinable con 3 a 7 anillos condensados.

En los colorantes de tina de la fórmula (1),

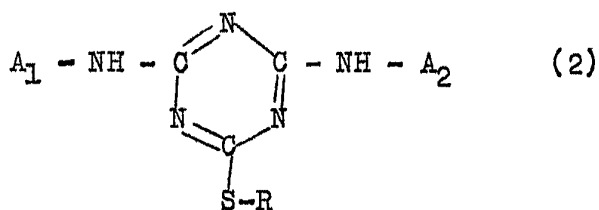
10.  $R_1$  y  $R_2$  son preferentemente hidrógeno. Los radicales tinables  $A_1$  y  $A_2$  pueden ser iguales o diferentes. De preferencia,  $A_1$  y  $A_2$  son iguales.

15. En calidad de radicales tinables  $A_1$  y  $A_2$  entran en cuenta radicales de compuestos quinoídes policíclicos; por ejemplo, antrapirimidinas, antrapiridonas, antrapirimidonas, azabenzontronas, benzontronas, antantronas, antrimidas, antrimidocarbazoles, isotiazolantronas, pirazonantronas, pirimidantronas, compuestos antraquinónicos que se derivan del 9,10-dioxoantraceno y eventualmente contienen otros anillos carboxílicos y heterocíclicos

20. yuxtapuestos, como quinazolinantraquinonas, oxazolantraquinonas, tiazolantraquinonas, oxadiazolantraquinonas, pirazolantraquinonas, piracinoantraquinonas y preferentemente radicales, ligados en posición 2 ó 8, de 3,4-ftalocilacridonas y radicales, ligados en posición 1 ó 2, de antraquinonas, radicales todos ellos que pueden llevar los substituyentes usuales para los colorantes de tina. Substituyentes de este tipo son, por ejemplo: átomos de halógeno (en particular, cloro, flúor o bromo) y grupos de alquilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, aralcoxilo,

25.

- arilamino, alquiltio, ariltio, ciano y tiociano. Con "alquilo" se designan aquí y en lo que sigue particularmente radicales con 1 a 4 átomos de carbono; con "arilo", particularmente radicales como los de fenilo, toliilo, clorofenilo, metoxifenilo o naftilo; y con "aralquilo" particularmente el radical bencílico. Substituyentes muy importantes son además el grupo acílico y el acilamínico. En concepto de "acilo" comprende sobre todo los radicales de ácidos carboxílicos o sulfónicos aromáticos, especialmente los de la serie bencénica o los radicales alcancilsulfonílicos o alquilsulfonílicos de peso molecular bajo, o sea de 1 a 4 átomos de carbono, como, por ejemplo, el radical acetílico, benzoílico, p-clorobenzoílico, p-fenilbenzoílico, bencensulfonílico o p-toluensulfonílico, y además los radicales alcoxicarbonílicos de peso molecular bajo y los grupos de sulfonamida o carbonamida, cuyo átomo de nitrógeno puede estar substituído con radicales alquílicos o arílicos, como por ejemplo, el radical etoxicarbonílico, aminocarbonílico o aminosulfonílico.
20. Se prefieren por tanto los colorantes de tina de la fórmula



25.

en la que

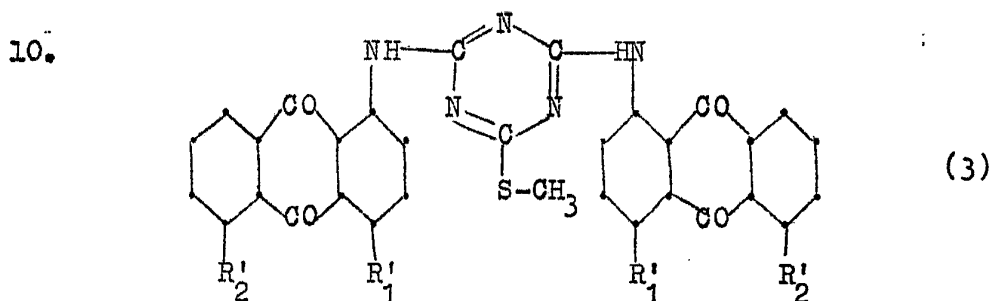
$A_1$  y  $A_2$  son cada uno un radical 3,4-ftaloylacridónico ligado en posición 2 u 8 o un radical

antraquinónico ligado en posición 1 ó 2;  
 $A_1$  y  $A_2$  pueden llevar los sustituyentes indicados  
antes;

y

5. R tiene el significado que se le asigna en la  
explicación de la fórmula (1).

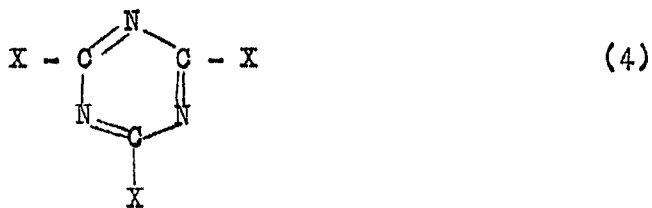
Entre los colorantes de tina de la fórmula (2)  
tienen importancia especial los de la fórmula



15. en la que uno de los dos sustituyentes  
 $R'_1$  y  $R'_2$  es hidrógeno, mientras el otro es benzocila-  
mino.

Los colorantes de tina de la fórmula (1) se pre-  
paran :

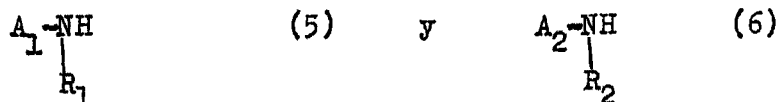
20. a) condensando una trihalogen-s-triacina de la fórmula



25. donde

X es halógeno,

con aminas tinables de las fórmulas



y con un alquilterceptano de la fórmula



5. En las fórmulas (5), (6) y (7), los símbolos  $A_1$ ,  $R_1$ ,  $A_2$ ,  $R_2$  y  $R$  tienen el mismo significado que en la fórmula (1), explicada antes. Las reacciones parciales del procedimiento pueden efectuarse en cualquier orden de sucesión.
- Así, puede hacerse reaccionar una trihalogen-s-triacina de la fórmula (4) primeramente con una amina tinable de la fórmula (5), para formar la respectiva amin-dihalogen-s-triacina, hacerse reaccionar ésta con una segunda amina tinable de la fórmula (6), para formar la respectiva diaminohalogen-s-triacina, y hacerse reaccionar esta
10. última con un alquilterceptano de la fórmula (7), para formar el colorante de tina de la fórmula (1). En lugar de un alquilterceptano, puede emplearse también un mercaptiuro alcalino respectivo. La reacción de la trihalogen-s-triacina de la fórmula (4) con las aminas tinables de las fórmulas (5) y (6) puede realizarse simultáneamente utilizando
15. para la primera reacción parcial una mezcla de las cantidades necesarias de ambas aminas tinables. Según otra modalidad de realización, se condensa primeramente una trihalogen-s-triacina de la fórmula (4) con un alquilterceptano de
20. la fórmula (7), para formar la respectiva alquiltiodihalogen-s-triacina, y luego se hace reaccionar ésta, consecutivamente o al mismo tiempo, con aminas tinables de las fórmulas (5) y (6), para formar el colorante de tina de la fórmula (1).
- 25.

En el caso de que las reacciones de la halogen-s-triacina con las aminas tinables de las fórmulas (5) y (6) se realicen consecutivamente; la condensación con el alquilm-  
mercaptano de la fórmula (7) puede efectuarse también des-  
5. pués de la primera condensación con la amina tinalde de la  
fórmula (5) y antes de la segunda condensación con la amina  
tinalde de la fórmula (6).

Si se condensa en un paso de reacción 1 mol de  
trihalogen-s-triacina de la fórmula (4) o respectivamente  
10. 1 mol de alquiltiodihalogen-s-triacina con 2 moles de una  
amina tinalde y, en el caso de que se parte de una trihalogen-  
-s-triacina de la fórmula (4), se hace reaccionar a conti-  
nuación con un alquilm-mercaptano de la fórmula (7), se obtie-  
nen los colorantes de tina de la fórmula (1) preferidos, en  
15. que  $A_1$  y  $A_2$  son iguales. De acuerdo con las modalidades de  
realización descritas antes, puede hacerse reaccionar tam-  
bién 1 mol de trihalogen-s-triacina de la fórmula (4) o res-  
pectivamente 1 mol de alquiltiodihalogen-s-triacina primera-  
mente con 1 mol de una amina tinalde y luego otra vez con 1  
20. mol de la misma amina tinalde. Si aquí se parte de una tri-  
halogen-s-triacina de la fórmula (4), la condensación con  
el alquilm-mercaptano de la fórmula (7) puede efectuarse tam-  
bién después de la condensación con el primer mol y antes  
de la condensación con el segundo mol de la amina tinalde.

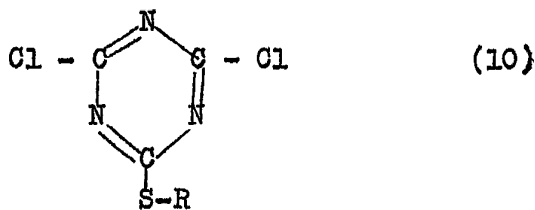
25. En la preparación de los colorantes de tina de la  
fórmula (1) se parte con ventaja:

b) de una alquiltiodihalogen-s-triacina ya hecha y se ha-  
ce reaccionar ésta, en reacción de una o dos etapas, como  
se ha descrito antes, con aminas tinables de las fórmulas

- (5) y (6), para formar el colorante de tina de la fórmula (1). Las alquiltio-dihalogen-s-triacinas que para ello se han de emplear como materias de partida son conocidas. Se las puede obtener por reacción de trihalogen-s-triacinas de la fórmula (4) con un sulfuro alcalino y reacción consecutiva con un haluro alcalino, o bien, como se ha descrito antes, por reacción de trihalogen-s-triacinas de la fórmula (4) con alquilmercaptanos de la fórmula (7) o con un mercaptiuro alcalino correspondiente.
- 5.
10. Una variante del modo operatorio b) consiste en :
- c) condensar, consecutivamente o simultáneamente, una diamino-alquiltio-s-triacina de la fórmula (4) en la que una X es un grupo amínico de la fórmula  $-N(R_1)H$ , la segunda X es un grupo amínico de la fórmula  $-N(R_2)H$  y la tercera X es un grupo alquiltio de la fórmula  $-S-R$  con compuestos tinables de las fórmulas
- 15.
- $$A_1-Y \quad (8) \quad \text{y} \quad A_2-Z \quad (9),$$
- donde
- Y y Z son átomos de halógeno.
20. Los radicales  $R_1$ ,  $R_2$  y R y los radicales  $A_1$  y  $A_2$  tienen en las fórmulas (8) y (9) los significados que se les ha asignado en la explicación de la fórmula (1). Las diamino-alquiltio-s-triacinas necesarias como materias de partida son asequibles por condensación de trihalogen-s-
25. -triacinas de la fórmula (4) con amoníaco o alquilaminas primarias, para formar diamino-halogen-s-triacinas, y ulterior reacción de estos compuestos intermediarios con alquilmercaptanos de la fórmula (7), con desdoblamiento de cloruro de hidrógeno, para obtener las diamino-alquiltio-

-s-triacinas.

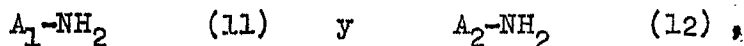
- Si se incluye la preparación de la diamino-alkil-  
tio-s-triacina en el procedimiento global para la prepara-  
ción de los colorantes de tina de las fórmula (1), son tam-  
bién posibles aquí, igual que en el procedimiento descrito  
5. en a), otras variantes del procedimiento por cambio en el  
orden de sucesión de las reacciones parciales. Así se hace  
reaccionar, por ejemplo, 1 mol de una trihalogen-s-triaci-  
na de la fórmula (4) primeramente con 2 moles de amoníaco  
10. o con 2 moles de una alquilamina primaria, eventualmente  
también con 2 moles de una mezcla de amoníaco y una amina  
primaria o respectivamente dos aminas primarias, para for-  
mar una diamino-halogen-s-triacina. La diamino-halogen-s-  
-triacina obtenida se hace reaccionar luego con compuestos  
15. tinables de las fórmulas (8) y (9) y a continuación con un  
alquilmercaptano de la fórmula (7). Las condensaciones de  
la diamino-halogen-s-triacina con los compuestos tinables  
de las fórmulas (8) y (9) son realizables de manera simul-  
tánea o consecutiva. En el último caso, la condensación con  
20. el alquilmercaptano de la fórmula (7) puede efectuarse tam-  
bién después de la primera condensación de la diamino-halo-  
gen-s-triacina con el compuesto tinable de la fórmula (8) y  
antes de la segunda condensación con el compuesto tinable  
de la fórmula (9).
25. Si por el procedimiento de preparación descrito  
en b) se condensa una alkiltio-dicloro-s-triacina de la  
fórmula



5. donde

R tiene el significado expuesto en la explicación de la fórmula (1),

con aminas tinables de las fórmulas



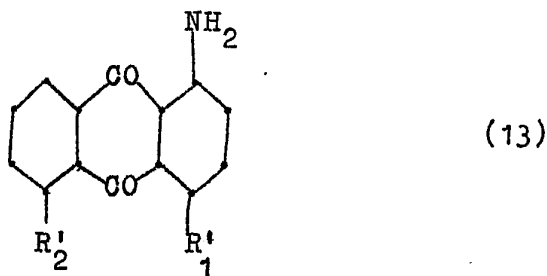
10. donde

$A_1$  y  $A_2$  son cada uno un radical 3,4-ftalocilacridónico al que está unido en posición 2 ó 8 el grupo  $H_2N$  o bien un radical antraquinónico al que está unido en posición 1 ó 2 el grupo  $H_2N$ ,

15.

se llega a los colorantes de tina preferidos de la fórmula (2). Por condensación de la metiltio-dicloro-s-triacina con una aminoantraquinona de la fórmula

20.



25.

donde uno de los dos substituyentes

$R'_1$  y  $R'_2$  es hidrógeno, mientras el otro es benzocilamino, en la relación molar de 1:2, se obtienen los colorantes de tina de la fórmula (3), especialmente preferidos.

Las condensaciones que se han descrito preceden-

temente se realizan de manera ya conocida.

En calidad de s-triacinas de la fórmula (4) que se utilizan conforme al procedimiento en la modalidad de realización a) o de las que se preparan las alquiltio-dihalo-

5. logen-s-triacinas o diamino-alquiltio-s-triacinas necesarias como materias de partida según las modalidades de realización b) y c), entran en cuenta particularmente el cloruro de triclanógeno y el bromuro de triclanógeno. Las alquiltio-dihalo-

logen-s-triacinas más importantes son:

10. la 2-metiltio-4,6-dicloro-s-triacina  
la 2-etiltio-4,6-dicloro-s-triacina  
la 2-propiltio-4,6-dicloro-s-triacina  
la 2-isopropiltio-4,6-dicloro-s-triacina y  
la 2-butiltio-4,6-dicloro-s-triacina.

15. Diamino-alquiltio-s-triacinas importantes son :

la 2,4-diamino-6-metiltio-s-triacina  
la 2,4-diamino-6-etiltio-s-triacina  
la 2,4-diamino-6-propiltio-s-triacina  
la 2,4-diamino-6-isopropiltio-s-triacina

20. la 2,4-diamino-6-butiltio-s-triacina  
la 2,4-di-N-metilamino-6-metiltio-s-triacina  
la 2-amino-4-N-metilamino-6-metiltio-s-triacina y  
la 2,4-di-N-etilamino-6-metiltio-s-triacina.

En calidad de aminas tinables de las fórmulas (5)

25. y (6) merecen mención:
- la 1-aminoantraquinona  
la 1-amino-4-metoxiantraquinona  
la 1-amino-4-acetilaminoantraquinona  
la 1-amino-4-benzoilamino-antraquinona

- la 1-amino-4-(p-toluensulfonilamino)-antraquinona
- la 1-amino-4-(p-clorobenzoilamino)-antraquinona
- la 1-amino-4-anilido-antraquinona
- la 1-amino-4-(p-(N,N-dimetilsulfamido)-benzoilamino)-  
5. -antraquinona
- la 1-amino-4-feniltio-antraquinona
- la 1-amino-4-(4'-fenil-benzoilamino)-antraquinona
- la 1-amino-4-cloroantraquinona,  
lo mismo que las 1-aminoantraquinonas respectivas que están  
10. substituídas en las posiciones 5 ó 8 en lugar de la 4;
- la 2-amino-antraquinona
- la 1-amino-2-metil-antraquinona
- la 1-amino-3-cloro-antraquinona
- la 1-amino-6,7-dicloro-antraquinona
- 15. la 1-amino-6-feniltio-antraquinona
- la 1-amino-7-feniltio-antraquinona
- la 1-amino-6-cloro-7-feniltio-antraquinona
- la 1-amino-7-cloro-6-feniltio-antraquinona
- la 1,4-diamino-2-acetil-antraquinona
- 20. la 2-amino-3-cloro-antraquinona
- la 2-amino-4-cloro-antraquinona
- la 1-amino-2-cloro-antraquinona
- la 1-amino-6-cloro-antraquinona
- la 1-amino-3-cloro-6-metil-antraquinona
- 25. la 1-amino-2-metil-3-cloro-antraquinona
- la 1-amino-7-cloro-antraquinona
- 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 aminoantantrona
- la aminoisotiazolantrona
- la 1-N-metilamino-antraquinona
- la 1-N-propilamino-antraquinona
- la 1-N-etilamino-7-cloro-antraquinona
- 10. la 2-N-metilamino-antraquinona
- la 2-N-metilamino-3,4-ftaloilacridona
- el 4-amino-1,1'-diantrimido-2,2'-carbazol y
- el 4,4'-diamino-1,1'-diantrimido-2,2'-carbazol.

En concepto de compuestos tinables de las fórmulas (8) y (9) entran particularmente en cuenta los compuestos en que los átomos de halógeno Y y Z son átomos de cloro o de bromo. Como compuestos tinables apropiados de las fórmulas (8) y (9) cabe señalar :

- la 1-cloroantraquinona
- 20. la 1,3-dicloroantraquinona
- la 1,5-dicloroantraquinona
- la 1,6-dicloroantraquinona
- la 1,8-dicloroantraquinona
- la 1-bromoantraquinona
- 25. la 1,5-dibromoantraquinona
- la 1,8-dibromoantraquinona
- la 2-cloroantraquinona
- la 2,6-dicloroantraquinona
- la 2,7-dicloroantraquinona

- 1a 2-bromoantraquinona
- 1a 2,6-dibromoantraquinona
- 1a 2,7-dibromoantraquinona
- 1a 1-cloro-5-acetilaminoantraquinona
- 5. 1a 1-cloro-4-benzoilaminoantraquinona
- 1a 1-cloro-4-(p-clorobenzoilamino)-antraquinona
- 1a 1-bromo-4-benzoilaminoantraquinona
- 1a 1-bromo-4-(4'-fenilbenzoilamino)-antraquinona
- 1a 1-cloro-5-benzoilaminoantraquinona
- 10. 1a 1-cloro-5-(p-clorobenzoilamino)-antraquinona
- 1a 1-bromo-5-benzoilaminoantraquinona
- 1a 1-cloro-2-metilaminoantraquinona
- 1a 1-cloro-4-metil-antraquinona
- 1a 1-cloro-4-metoxi-antraquinona
- 15. 1a 1-bromo-2-metoxi-antraquinona
- 1a 1-bromo-4-metoxi-antraquinona
- 1a 1-cloro-3-acetil-4-amino-antraquinona
- 1a 1-cloro-4-anilido-antraquinona
- 1a 1-cloro-4-feniltio-antraquinona
- 20. 1a 1-cloro-5-feniltio-antraquinona
- 1a 2-cloro-3,4-ftaloilacridona
- 1a 2,5,7-tricloro-3,4-ftaloilacridona
- 1a Bz-1-clorobenzoantrona
- 1a Bz-1-bromobenzoantrona
- 25. 1a 6-Bz-1-diclorobenzoantrona
- 1a 6-Bz-1-dibromobenzoantrona
- 1a dicloroantantona
- 1a dibromoantantona
- 1a dibromobenzopirenquinona y

la tribromopirantona.

En la modalidad de realización c) es ventajoso el empleo de un catalizador de CuJ-piridina, como el que se describe en la patente francesa nº 1.603.058.

5. Si la amina tinable de la fórmula (5) y/o (6) o respectivamente (11) y/o (12) empleada como materia de partida contiene otro grupo amínico condensable libre, o bien si el compuesto tinable de la fórmula (8) y/o (9) contiene, además del átomo de halógeno Y o respectivamente Z, un grupo amínico condensable libre u otro átomo más de halógeno reactivo, se puede condensar este compuesto con una segunda halogen-s-triacina o alquiltio-halogen-s-triacina o respectivamente alquiltio-amino-s-triacina. Siempre que la segunda s-triacina no contenga ya combinado un radical tinable, se la puede condensar ulteriormente con otra amina tinable o respectivamente con otro compuestos tinable halogenado. De esta manera pueden prepararse colorantes de tina en forma de cadena con dos o más de dos radicales s-triacínicos o respectivamente más de dos radicales tinables.
10. En los radicales s-triacínicos de los colorantes de tina así obtenidos, los átomos de halógeno que eventualmente existen todavía pueden igualmente reemplazarse más tarde por grupos de alquiltio mediante reacción con alquilmercaptanos.
15. Los productos de este invento son aptos para teñir y estampar los más diversos materiales, y particularmente para teñir y estampar fibras de celulosa natural o regenerada en presencia de reductores, como, por ejemplo, ditionito.
- 20.
- 25.

Las tinturas obtenidas se distinguen por extraordinarias propiedades de igualdad. Las propiedades de solidez son en general muy buenas, particularmente la solidez a la luz, al agua, al cloro y a la ebullición con sosa. Los nuevos colorantes reservan bien las fibras de poliéster o las maculan tono-en-  
5. tonos, lo cual los hace aptos para la tinción de fibras mixtas en mezcla con colorantes de dispersión.

Comparados con los colorantes de tina respectivos que en lugar del grupo alquiltio contienen ligado el radical s-triacínico un grupo de alcoxilo, los colorantes objetos de esta solicitud se distinguen por mejor resistencia a los álcalis.  
10.

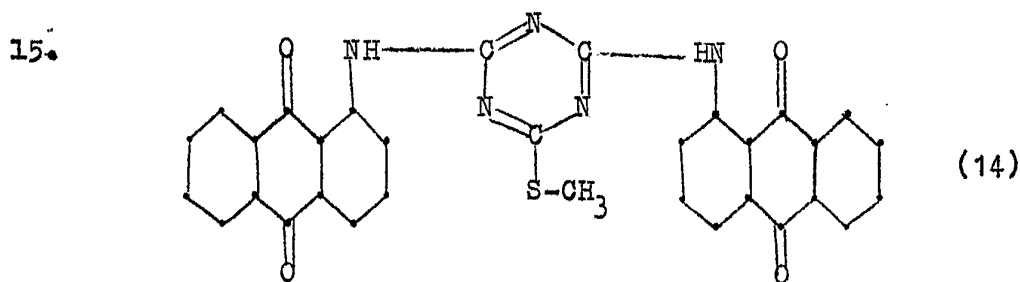
Los nuevos colorantes pueden emplearse también como pigmentos. En virtud de sus favorables propiedades, se los puede utilizar para las más diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa o éteres y ésteres de celulosa, superpoliamidas o superpoliuretanos, poliésteres en la masa para hilar, o para preparar barnices coloreados o formadores de barnices coloreados, soluciones o productos de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización y resinas de condensación (por ejemplo, aminoplastos), resinas alquídicas, fenoplastos, poliolefinas (como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno y el poli-  
20. acrilonitrilo), goma, caseína, silicona y resinas de silicona. Además, se los puede emplear con ventaja en la fabricación de lápices de colores, preparados cosméticos o pla -  
25.

oas laminadas.

En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

Se remueven en 60 volúmenes de nitrobencono 3,9 partes de 2,4-dicloro-6-metiltio-s-triacina y 9,2 partes de l-aminoantraquinona, a 180° y durante 4 horas. Después del enfriamiento, se separa por filtración el precipitado amarillo y se le lava a fondo con un poco de nitrobencono y metanol. El colorante así obtenido (10,4 partes), de la fórmula



20.

tíñe el algodón, por el método de tina, en matices amarillos de buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 2

Si en el Ejemplo 1 se reemplazan las 9,2 partes de l-aminoantraquinona por la cantidad indicada en la columna 1 de la tabla que sigue de la antraquinona reseñada en la columna 2, se obtienen colorantes que tíñen el algodón con los matices indicados en la columna 3.

25.

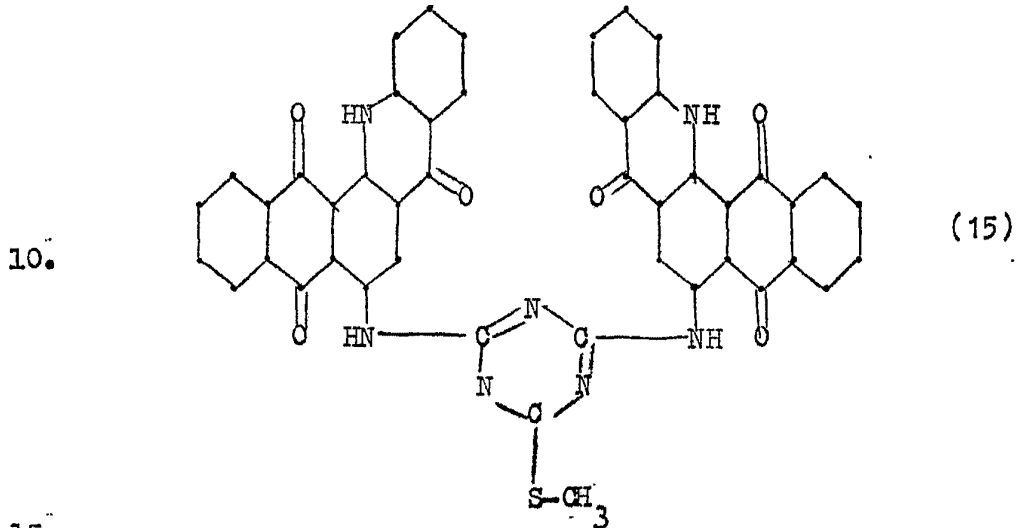
|     | 1    | 2   | 3               |
|-----|------|---|-----------------|
|     | 14,2 | 1-amino-5-benzoilamino-antraquinona   | amarillo dorado |
| 5.  | 15,6 | 1-amino-5-(p-clorobenzoilamino)-antraquinona  | "               |
|     | 17,2 | 1-amino-5-(p-fenil-benzoilamino)-antraquinona   | "               |
|     | 13,6 | 1-amino-5-feniltio-antraquinona   | amarillo        |
|     | 14,2 | 1-amino-4-benzoilamino-antraquinona   | rojo            |
| 10. | 15,6 | 1-amino-4-(p-cloro-benzoilamino)-antraquinona   | "               |
|     | 18,5 | 1-amino-4- $\overline{p}$ -(N,N-dimetilsulfamido)-benzoilamino $\overline{p}$ -antraquinona | "               |
|     | 17,2 | 1-amino-4-(p-fenil-benzoilamino)-antraquinona   | "               |
|     | 10,4 | 1-amino-4-metoxi-antraquinona   | anaranjado      |
| 15. | 13,0 | 1-amino-4-anilido-antraquinona  | azul            |
|     | 9,8  | 1-amino-2-metil-antraquinona  | amarillo        |
|     | 10,6 | 1-amino-3-cloro-antraquinona  | "               |
|     | 10,6 | 1-amino-7-cloro-antraquinona  | "               |
|     | 10,6 | 1-amino-5-cloro-antraquinona  | "               |
| 20. | 11,6 | 1,4-diamino-2-acetil-antraquinona   | azul            |
|     | 9,2  | 2-aminoantraquinona   | amarillo        |
|     | 15,8 | 1-amino-4-(p-toluensulfonilamino)-antraquinona  | rojo            |
|     | 13,6 | 1-amino-4-feniltio-antraquinona   | "               |
| 25. | 10,6 | 1-amino-4-cloroantraquinona   | amarillo        |
|     | 11,6 | 1-amino-6,7-dicloroantraquinona   | "               |

EJEMPLO 3

Se remueven a 170°, durante 8 horas, 11,75 partes de 2,4-dicloro-6-metiltio-s-triacina y 42 partes de 2-

-amino-3,4-ftaloilacridona en 400 partes de nitrobencono, en presencia de 1 parte de piridina, Después del enfriamiento, se aísla el colorante de la manera ordinaria. Este colorante corresponde a la fórmula

5.



15.

y tñe el algod3n, por el m3todo de tina, en matices azules de buenas propiedades de solidez.

20. Se obtiene un colorante de propiedades semejantes si se reemplazan las 42 partes de 2-amino-3,4-ftaloilacridona por 46,2 partes de 2-amino-6- o -7-cloro-3,4-ftaloilacridona, o por 50,7 partes de 2-amino-5,7-dicloro-3,4-ftaloilacridona, o por 50,7 partes de 2-amino-6-trifluorometil-3,4-ftaloilacridona.

25. Con 46,2 partes de 8-amino-5-cloro-3,4-ftaloilacridona se obtiene un colorante que tñe de violado.

#### EJEMPLO 4

Si en los Ejemplos 1, 2 y 3 se reemplaza la 2,4-dicloro-6-metiltio-s-triacina por las cantidades equivalentes de 2,4-dicloro-6-etiltio-s-triacina, de 2,4-dicloro-6-

propiltio-s-triacina, de 2,4-dicloro-6-isopropiltio-s-triacina o de 2,4-dicloro-6-butiltio-s-triacina, se obtienen colorantes análogos, de maticos y propiedades de solidez semejantes.

5.

EJEMPLO 5

A una suspensión constituida por 10 partes de 1-cloroantraquinona, 3,15 partes de 2,4-diamino-6-metiltio-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 (I) en 3 partes de piridina. Se calienta todo hasta 180-185° en el curso de una hora y a continuación se agita la mezcla durante 4 horas a esta temperatura. Luego se enfría hasta 80° la masa reaccional, se la filtra y se lava el residuo a fondo con nitrobenceno, luego con metanol y luego con agua. Para excluir el cobre eventualmente presente, se remueve a 80° el colorante amarillo en ácido nitroso diluido, durante media hora. Luego se le separa por filtración, se le lava neutramente y se le seca. Se obtienen 10,2 partes de un colorante amarillo, el cual es idéntico en todos los aspectos al colorante preparado según el Ejemplo 1.

10.

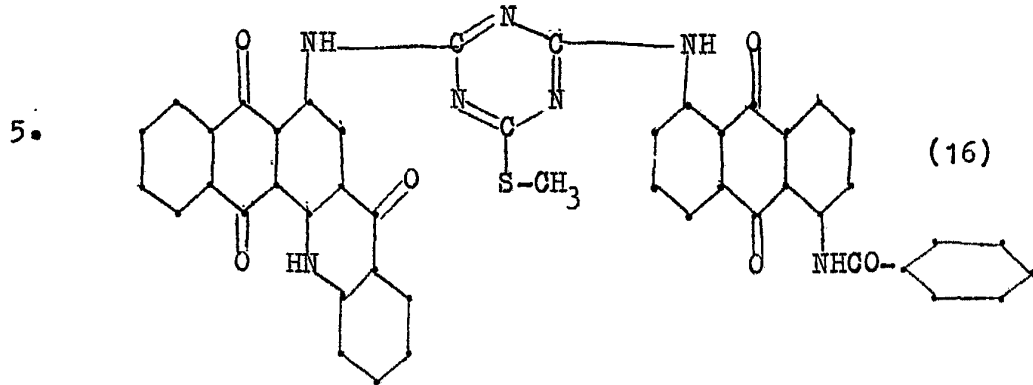
15.

20.

EJEMPLO 6

Se remueven a temperatura de 140 a 145°, durante 3 horas, 3,9 partes de 2,4-dicloro-6-metiltio-s-triacina y 7 partes de 2-amino-3,4-ftaloylacridona en 50 partes de nitrobenceno. Se añaden luego 7,1 partes de 1-amino-5-benzoylamino-antraquinona y otras 50 partes de nitrobenceno y se remueve a 160° durante 8 horas. Después del enfriamiento, se procede a la elaboración final ordinaria. Se obtienen

12,5 partes de un colorante oliváceo, que corresponde en su mayor parte al colorante de la fórmula

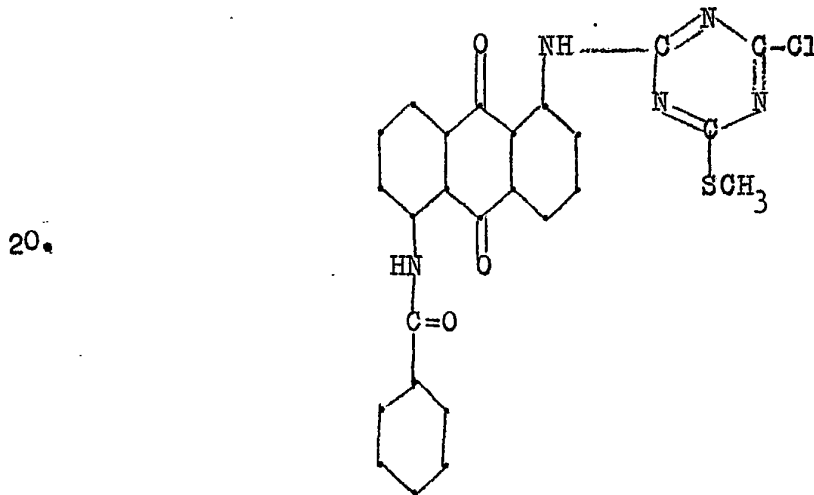


10.

y que por el método de tina tiñe el algodón en matices oliváceos sólidos.

#### EJEMPLO 7

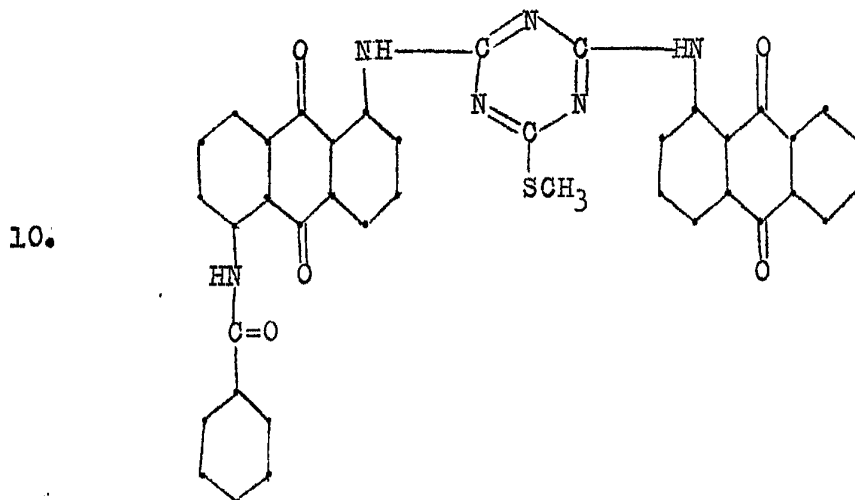
15. Se remueven 10,1 partes del monocondensado de la fórmula



(obtenido por reacción de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona en orto-diclorobenceno con 2-metiltio-4,6-diclorotriacina en exceso) con 4,6 partes de 1-aminoantraquinona en 50 volúmenes de nitrobeneno, a temperatura de 180 a

185° y durante 5 horas. A continuación se remueve en reflujo durante una hora todavía. Después del enfriamiento, se separa por filtración el precipitado amarillo y se le lava, primeramente con nitrobenzeno y luego a fondo con metanol.

5. Se obtienen así 10,5 partes del colorante de la fórmula



15.

Este colorante tinte el algodón en matices amarillos.

EJEMPLO 8

Si en el Ejemplo 7 se reemplazan las 4,6 partes de 1-aminoantraquinona por las cantidades indicadas en la columna 1 de la tabla que sigue de los compuestos amínicos reseñados en la columna 2, se obtienen colorantes que, empleando la Prescripción tintórea 1, tinte el algodón con los matices expuestos en la columna 3

25.

| 1   | 2                                  | 3          |
|-----|------------------------------------|------------|
| 4,6 | 2-aminoantraquinona                | amarillo   |
| 7,1 | 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona | anaranjado |
| 5,2 | 1-amino-4-metoxiantraquinona       | "          |
| 5,8 | 1,4-diamino-2-acetil-antraquinona  | oliváceo   |

TABLA (sigue)

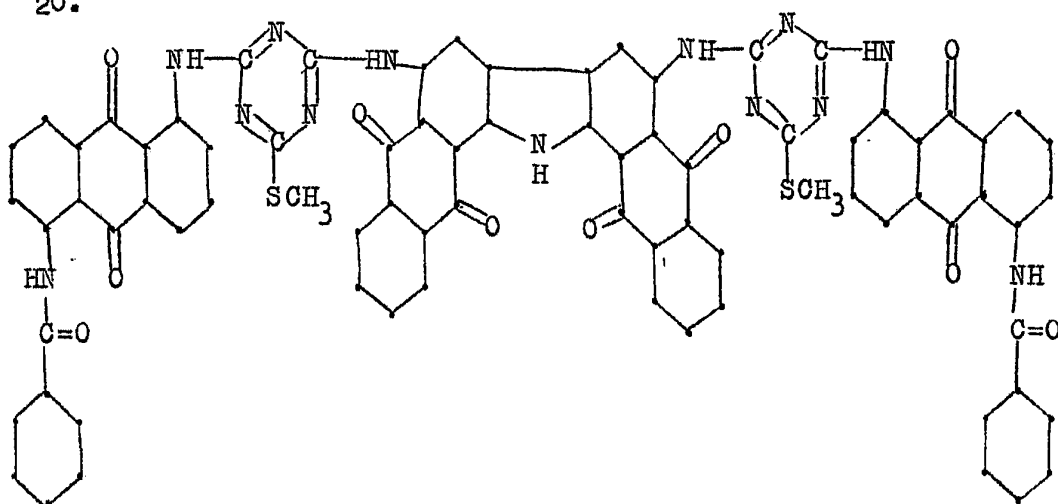
| 1      | 2                               | 3        |
|--------|---------------------------------|----------|
| 7,0    | 2-amino-3,4-ftaloilacridona     | oliváceo |
| 5. 5,1 | Bz-1-amino-benzoantrona         | amarillo |
| 5,4    | Bz-1-amino-2-metil-benzoantrona | "        |
| 5,2    | 5-amino-isoriazolantrona        | "        |
| 6,5    | 1-fenil-5-amino-entrapirimidina | "        |

EJEMPLO 9

10.

Se remueven 10,3 partes del monocondensado descrito en el Ejemplo 7, con 4,55 partes de 4,4'-diamino-1,1'-diantrímido-2,2'-carbazol en 100 volúmenes de nitrobenceno y en presencia de 0,1 parte de yoduro de cobre (I), a temperatura de 190 a 195° durante 3 horas y luego en reflujo durante 3 horas todavía. A 100°, se filtra, se lava con un poco de nitrobenceno caliente y luego a fondo con metanol. Se obtienen así 12,5 partes de un colorante de color pardo negruzco, de la fórmula

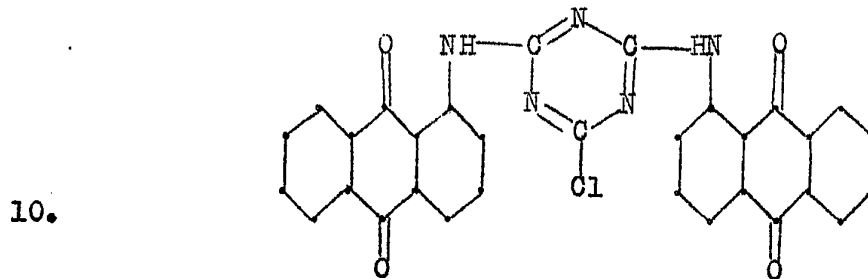
20.



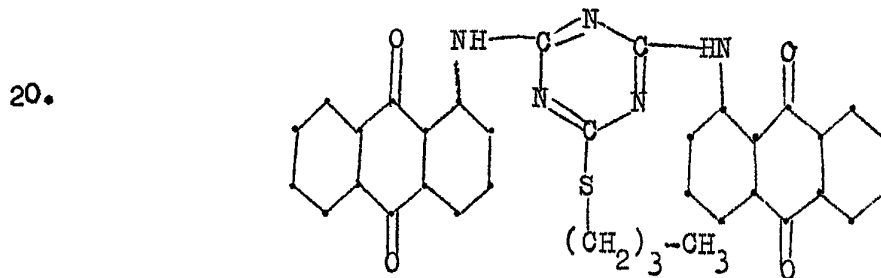
el cual tiñe el algodón, por el método de tina, en matices pardorrojizos.

EJEMPLO 10

Se remueven en reflujo 11,2 partes del producto  
5. intermedio de la fórmula



y 3,3 partes de butilmercapturo sódico en 75 volúmenes  
de dimetilformamida, hasta que en una muestra aislada no  
15. es ya perceptible nada de halógeno. Después del enfriamiento, se aísla el colorante por filtración, se le lava con agua y se le seca. El colorante así obtenido, de la fórmula



25. tiñe el algodón, siguiendo la Prescripción tintórea I, en matices amarillos.

Prescripción tintórea I:

A temperatura de 50 a 70°, se tina en 200 partes

- de agua 1 parte de colorante con 10 volúmenes de lejía de sosa cáustica de 36<sup>a</sup> Bé y 5 partes de hidrosulfito sódico. Se añade esta tina generatriz a un baño tintóreo que contiene en 2000 partes de agua 5 volúmenes de lejía de sosa cáustica de 36<sup>a</sup> Be y 3,7 partes de hidrosulfito sódico y se introducen en el baño, a 40<sup>a</sup>, 100 partes de algodón. Al cabo de 10 minutos se agregan 15 partes de cloruro sódico y al cabo de 20 minutos 15 partes más y se tinte a 40<sup>a</sup> durante 45 minutos. Luego se exprime el algodón, se le oxida y se le acaba de la manera ordinaria.

Prescripción tintórea II:

- Se muelen en húmedo 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 1 y 0,5 partes de amarillo de dispersión 84 del IC con 2,5 partes de una solución 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, cuyo pH se ajusta a 6,0 - 6,9 por medio de monofosfato sódico.

- Se introducen en este baño 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<sup>a</sup>. Se tinte a esta temperatura y en recipiente cerrado durante 60 minutos, se deja enfriar hasta 60-70<sup>a</sup> y se agregan 20 volúmenes de lejía de sosa cáustica de 36<sup>a</sup> 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.

Tinción pigmentaria:

Se mezclan con 95 partes de ftalato de dioctilo



5 partes del colorante citado en primer término en la tabla del Ejemplo 2 y se muele la mezcla en un molino de bolas hasta que las partículas de colorantes tienen menos de 3 micras.

5. 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 parte de estearato de cadmio y luego se lamina la mezcla durante 5 minutos y a 140° en la calandria de dos rodillos. Se obtiene un material teñido de amarillo, con buenas propiedades de resistencia a la migración y buena solidez a la luz.
- 10.

Tinción de barniz:

- En un molino de bolas se muelen durante 48 horas 10 g de dióxido de titanio y 2 g del pigmento mencionado en quinto lugar en la tabla del Ejemplo 2, junto con una mezcla de 26,4 g de resina alquídica de coco, 24,0 g de resina de melamina-formaldehído (50% de contenido de materia seca), 8,8 g de éter monometílico de etilenglicol y 28,8 g de xileno.
- 15.

20. Si se rocía este barniz sobre una hoja de aluminio, se procede a un secamiento preliminar de 30 minutos a la temperatura del ambiente y luego se cuece a 120° durante 30 minutos, se obtiene un barnizado rojo nítido, que además de tener buena intensidad de colorido se distingue por buena resistencia al sobrelaqueado, extraordinaria resistencia a la luz y buena resistencia a la intemperie.
- 25.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindi-

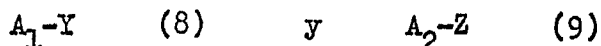


y si todas las tres X son átomos de halógeno, con aminas tinables de las fórmulas (5) y (6) y con un alquilmercaptano de la fórmula



5. para formar los colorantes de tina de la fórmula (1). (En las fórmulas (4) a (7), R, A<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y R<sub>2</sub> tienen el mismo significado que se les ha asignado en la explicación de la fórmula 1).

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una variante del mismo, se condensa una s-triacina de la fórmula (4) en que una X es un grupo amínico de la fórmula -N(R<sub>1</sub>)H, la segunda X es un grupo amínico de la fórmula -N(R<sub>2</sub>)H y la tercera X es un grupo tioalquílico de la fórmula -S-R con compuestos tinables de las fórmulas



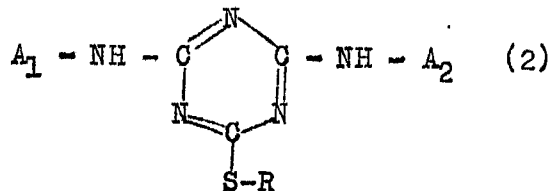
donde

Y y Z son átomos de halógeno, mientras que

20. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R, A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> tienen el mismo significado que en la reivindicación 1,

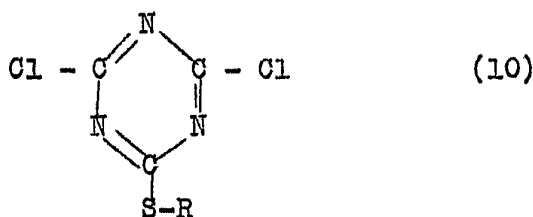
para formar colorantes de tina de la fórmula (1).

25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente para la preparación de los colorantes de tina de la fórmula general (1) con la estructura

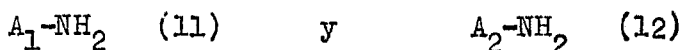


donde

5. R es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y  
 A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> son cada uno un radical 3,4-ftalocilacridónico  
 ligado en posición 2 u 8 o bien un radical  
 antraquinónico ligado en posición 1 ó 2,  
 se condensa la alquiltio-dicloro-s-triadina de la fórmula



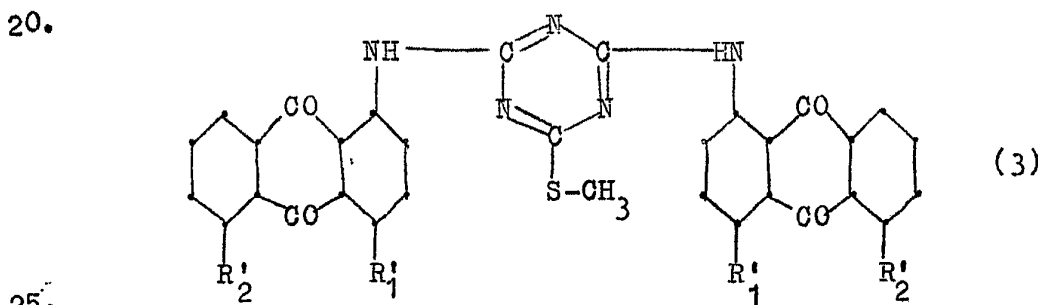
con aminas tinables de las fórmulas



donde

15. R, A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> tienen el mismo significado que antes,  
 para formar colorantes de tina de la fórmula (2).

4.- Procedimiento según la reivindicación 3,  
 caracterizado en que, también particularmente para la pre-  
 paración de los colorantes de tina de la fórmula general  
 (1)



en la que uno de los dos substituyentes

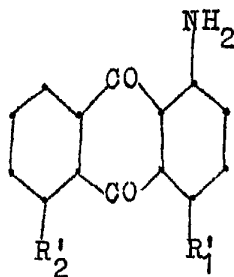
R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub> es hidrógeno, mientras el otro es benzoila-  
 mino, se condensa en la relación molar de 1:2 la metiltio-

429416



-dicloro-3-triacina con una aminoantraquinona de la fórmula

5.



(13)

donde

10.  $R_1'$  y  $R_2'$  tienen el mismo significado que antes, para formar un colorante de tina de la fórmula (3).

5.- Procedimiento para la preparación de colorantes de tina.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 21 de agosto de 1974.

p.a.

MLA.