



252759

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 REACCIO  
NALES", a favor de la firma suiza J. R. GEIGY A. G., domi  
ciliada en BASILEA (Suiza).

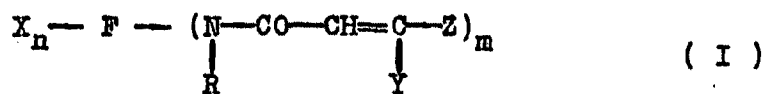
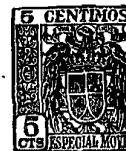
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a colorantes reaccionales que pueden ser fijados sobre fibras que están constituidas por substancias que contienen grupos hidroxilo libres en repetición periódica. Se refiere también a procedimientos para la preparación de los nuevos colorantes, así como a su empleo para la producción de tinturas celulósicas, sólidas a la humedad, y como producto industrial al material celulósico teñido sólido a la humedad con ayuda de los mismos.

Se ha encontrado que se obtienen valiosos colorantes, fijables sobre fibras ricas en hidroxilo, de fórmula general

252759



en la que significan

F el radical de un colorante orgánico,

X un grupo hidrosolubilizador que presenta disociación ácida,

5. Y un halógeno,

Z un radical alkilo de bajo peso molecular,

R un radical alkilo de bajo peso molecular y, preferente-  
mente, hidrógeno, y

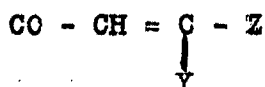
n y m números enteros bajos,

10. transponiendo un colorante orgánico que contiene grupos hi-  
drosolubilizadores que presentan disociación ácida, el cual  
contiene por lo menos un grupo amino primario o secundario  
acilable, con un medio de acilación que introduce el radical  
de un ácido beta-halógeno graso de bajo peso molecular, al-

15. fa,beta-insaturado.

Una modificación del procedimiento según la inven-  
ción consiste en utilizar, al constituir el colorante orgáni-  
co correspondiente a F en la fórmula I, componentes que  
juntos contengan por lo menos un grupo amino primario o se-  
cundario acilado por el radical

20.



En este radical acilo tienen Y y Z el significado antes  
indicado.

El colorante orgánico correspondiente a F puede



252759

- pertenecer a cualquier clase de colorantes. Es ventajoso, si pertenece a una clase de colorantes técnicamente fácilmente accesible y distinguida por buena estabilidad y solidez. F significa preferentemente el radical de un azocolorante, de un colorante de antraquinona, o de un colorante de ftalocianina. Los colorantes pueden ser exentos de metal o contener metales pesados, entonces por ejemplo contener cobalto, cromo, níquel, manganeso, hierro y, particularmente cobre. Esto es aplicable particularmente para los azocolorantes y, en primera línea, a los colorantes de ftalocianina.

5. Como grupo X hidrosolubilizador que presenta disociación ácida entra en consideración en primera línea el grupo de ácido sulfónico, pero además asimismo el grupo carboxilo, o por ejemplo grupos de amida de ácido sulfónico acilados, como los grupos de alquil-, o arildisulfimida o bien de alquil- o arilcarbonilsulfimida. El número de estos grupos hidrosolubilizadores ácidos es de por lo menos 1 y, preferentemente, 2 a 3. Si están presentes varios, entonces pueden ser iguales o distintos uno del otro. Es favorable, si además de grupos carboxilo está presente aún por lo menos un grupo de ácido sulfónico.

10. R significa en primera línea hidrógeno debido a la acilabilidad más fácil de grupos amino primarios en comparación con los secundarios. De lo contrario R significa un grupo alquilo inferior como metilo, etilo, propilo o butilo,

15. El halógeno Y tiene preferentemente un peso atómico de 35 a 80; Y significa por lo tanto cloro o bromo.

20. El radical de ácido  $-\text{CO}-\underset{\text{Y}}{\text{CH}}=\text{C}-\text{Z}$  se deriva preferentemente del ácido beta-cloro- o beta-bromocrotónico.



252759

Como compuestos que introducen el radical de ácido  
$$\text{-CO-CH}=\underset{\text{Y}}{\text{C}}\text{-Z}$$
 entran en consideración en primera línea los co-

5. rrespondientes cloruros o bromuros de ácido, en segunda línea los correspondientes anhídridos, en tercera línea eventualmente asimismo anhídridos mixtos o ésteres. "m" tiene el significado de 1 o 2, en casos más raros de 3 o 4.

10. Si F corresponde a un colorante azoico, entonces representa en primera línea el radical de un monoazocolorante, en segunda línea el radical de un disazocolorante. El grupo amino acilado según el invento puede encontrarse en el componente diazoico o en un componente de copulación, en los colorantes disazoicos eventualmente también en un componente intermedio y, posiblemente, asimismo en dos o tres componentes.
15. Azocolorantes según la invención pueden ser constituidos, ya sea bajo empleo de diazo- y/o azocomponentes que contienen por lo menos un grupo amino acilado según la definición, ya sea que se puede acilar aminoazocolorantes apropiados con empleo de medios de acilación que introducen un radical  $\text{-CO-CH}=\underset{\text{Y}}{\text{C}}\text{-Z}$ .

20. Aminoazocolorantes apropiados contienen por lo menos uno y, preferentemente, 2 a 3 grupos hidrosolubilizadores que presentan disociación ácida, particularmente grupos de ácido sulfónico, y uno o varios grupos amino no estéricamente impedidos, preferiblemente primarios y, eventualmente, secundarios de sustitución alifática baja. La acilación es
25. dificultada por ejemplo por sustituyentes negativos en posición orto con respecto al grupo amino, por ejemplo los grupos arilazo o de ácido sulfónico. Los grupos amino en posición orto con respecto a un grupo arilazo, o a un grupo de



252750

ácido sulfónico, por consiguiente, no han de contarse juntamente como grupos amino acilables en aminoazocolorantes a acilar según la invención.

5. Aminoazocolorantes utilizables según el invento son obtenidos por ejemplo a base de colorantes nitro-azoicos mediante reducción del grupo nitro en grupo amino. El grupo nitro al efecto puede encontrarse en un radical arilo directamente enlazado con el grupo azo, o en un radical arilo de un sustituyente enlazado con el grupo azo, por ejemplo en el radical arilo de un grupo aroilamino, como un radical m- o p-nitrobenzoílo.

10. Colorantes utilizables según el invento son obtenidos asimismo, utilizando en su constitución componentes que contienen un grupo acilamino saponificable, por ejemplo un grupo acetilamino o un grupo alcoxicarbamilo, y saponificando estos grupos después de que haya terminado la formación de colorante, en el orden de pH ácido o alcalino.

15. Ulteriores aminoazocolorantes utilizables según la invención son obtenidos mediante copulación de diazocompuestos con azocomponentes que en la unión conjuntiva del colorante contienen grupos amino acilables. Ejemplos de tales azocomponentes son los compuestos de aminohidroxinaftalina copulables de modo alcalino, particularmente los ácidos sulfónicos, como el ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico, el ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico, el ácido 1-amino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico, el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-4-sulfónico, el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico, así como sus m- o p-aminobenzoilderivados, el ácido 2-m- o -p-aminofenil-(1'-hidroxinafto-5',6')-tiazol- o -imidazol- o -1,2,3-triazol-3'-sulfónico, los ácidos 2-m- o -p-aminobenzoil-amino-6-hidroxinaftalin-8-sulfónicos, además la 1-(4'- o 3'-aminofenil)-3-metil-5-pi-

252759



razolona, el ácido 1-(4"-aminoestilbil-4')-3-metil-5-pirazo-  
lona-2', 2"-disulfónico, para indicar solamente algunos de  
los componentes más importantes.

5. En la preparación de colorantes según la invención  
con empleo de componentes que ya contienen un grupo amino aci-  
lado según la definición, éste -como ya se ha dicho- puede  
encontrarse tanto en el componente diazoico como en el de co-  
pulación, y eventualmente, asimismo, en componentes de enme-  
dio.

10. Ejemplos de diazocomponentes son : ácido 4-acilami-  
no-2-aminobencen-1-sulfónicos, ácidos 5-acilamino-2-aminoben-  
cen-1-sulfónicos, ácidos 4-acilamino-1-aminonaftalin-6- o  
-7-sulfónicos, ácidos 4- o 5-(4'- o 3'-acilaminobenzoil-ami-  
no)-2-aminobencen-1-sulfónicos en los que el radical acilo  
15. corresponde a la fórmula  $CO - HC = \underset{Y}{\overset{|}{C}} - Z$ .

A base de los componentes de copulación relacionados  
en el párrafo precedente, son obtenidos ejemplos para azocom-  
ponentes utilizables según el procedimiento modificado con  
grupo acilamino según la definición, si éstos son tratados  
20. antes del empleo para la copulación con medios de acilar ba-  
jo condiciones que permiten que en el grupo amino entre el  
radical  $CO - CH = \underset{Y}{\overset{|}{C}} - Z$ . Si este grupo forma el radical  
acilo de 1-amino-3-acilaminobencenos aptos para copular en  
posición 4, entonces se trata de componentes intermedios con  
25. grupo reaccional utilizables según la invención.

Como ya se ha subrayado, los azocolerantes correspon-  
dientes a F pueden contener también metal pesado, particu-  
larmente cobre, en enlace complejo. En este caso se trata  
preferentemente de compuestos de metal complejos de coloran-



252759

tes o,o'-dihidroxiazoicos, de colorantes o-carboxi-o'-hidroxiazaoicos y, en casos más raros, de colorantes o-hidroxio'-aminoazoicos. Los compuestos de complejo metálico de los azocolorantes son preparados, las más de las veces, ventajosamente, antes de la introducción del radical acilo según la definición, de cualquier manera conocida.

5.

Si F significa el radical de un colorante de ftalocianina, entonces éste puede ser exento de metal, o contener cobalto, níquel, titanio, estaño y, particularmente, cobre.

10.

Al efecto se trata, preferentemente, de compuestos que contienen el grupo acilamino según la definición, no directamente enlazado a un radical benceno del armazón de ftalocianina, sino a un sustituyente orgánico enlazado con este armazón mediante un grupo de sulfamida que puede pertenecer a la serie alifática o aromática.

15.

También en los colorantes de antraquinona el grupo acilamino según la definición preferentemente no se encuentra directamente en el armazón de antraquinona sino como sustituyente por ejemplo en grupo fenilamino, difenilamino, fenoxi, fenoxifenilamino, feniltío o feniltiofenilamino enlazados con el núcleo. Los grupos ácidos hidrosolubilizados, particularmente los grupos de ácido sulfónico, en cambio, pueden encontrarse tanto en el radical de antraquinona y, como sustituyente externo, en grupos enlazados al núcleo,

20.

por ejemplo en uno de los grupos enumerados antes. Colorantes de antraquinona según la invención se derivan preferentemente de la 1,4-diaminoantraquinona con por lo menos un grupo amino, particularmente substituído aromáticamente y de derivados substituídos en el núcleo respectivos, por ejemplo de los compuestos de la 2-, 5-, 6- y 7-halogeno-, 5- u 8-hi-

25.

30.

252759

droxi-, 5- o 6-alkilsulfonil-, 5- o 6-trifluometil-1,4-diaminoantraquinona y, particularmente, asimismo de los correspondientes ácidos 1,4-diaminoantraquinon-2-mono- o-2,6- o bien -2,7-disulfónicos.

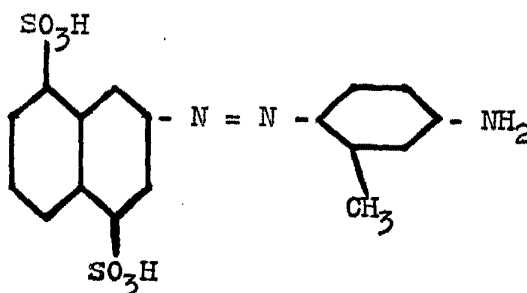
5. Detalles ulteriores se desprenden de los ejemplos siguientes.

10. Los colorantes según la invención son bien solubles en el agua y son muy bien adecuados, en contraposición a colorantes comparables que contienen un grupo cloroacetilamino, o un beta-cloro, o beta-bromopropionilamino en lugar del grupo acilamino según la invención, para la producción de tinturas sólidas a la humedad sobre las fibras celulósicas mediante impregnación de las mismas con soluciones de colorante y fijación alcalina.

15. Los ejemplos siguientes ilustran la invención. La modalidad de la aplicación, indicada en los ejemplos, también es válida cada vez para todos los demás colorantes según la invención. En estos ejemplos significan, en tanto que no se observe otra cosa, las partes partes en peso; las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes en volumen están con las partes en peso en la misma relación que el centímetro cúbico al gramo.

EJEMPLO 1

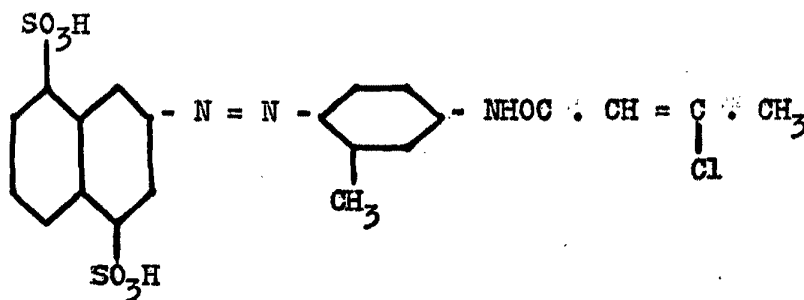
42,1 partes del aminoazocolorante



252759



- son disueltas a neutralidad mediante carbonato sódico en 500 partes de agua. A esta solución se incorpora a gotas a 30-35° dentro de una hora 21 partes de cloruro de ácido beta-clorocrotónico en 100 partes de acetona, simultáneamente
5. con una solución de carbonato sódico acuosa de tal manera que la mezcla reaccional quede continuamente neutra. Tan pronto que por diazotación y copulación de una pequeña prueba ya no pueden ser comprobados ningunos grupos amino libres, el colorante de fórmula



10. es precipitado mediante adición de cloruro sódico, separado por filtración y lavado con solución diluída de cloruro sódico. El colorante representa después del secado al vacío un polvo de color anaranjado que se disuelve en el agua, dando un color anaranjado amarillento, en ácido sulfúrico de rojo-anaranjado.
- 15.

- En un baño tintóreo son disueltas 2 partes del colorante obtenido según el ejemplo anterior en 4000 partes de agua. A 40-45° son introducidas 100 partes de algodón, calentando dentro de 30 minutos a 80° bajo adición por porciones de 50 g de cloruro sódico por litro. Al cabo de este tiempo son adicionados 20 g de fosfato trisódico y el material tintóreo es tratado durante 60 minutos ulteriores a es-
- 20.

252754



ta temperatura. Finalmente se enjuaga y se enjabona hirviendo durante 30 minutos, a cuyo efecto la solución jabonosa es teñida sólo muy poco. Se obtiene una clara tintura amarilla uniforme, sólida a luz y lavado, sólida a la ebullición en agua.

5. Si se utiliza en el párrafo 1 del ejemplo anterior en lugar de las 42,1 partes del colorante indicado, partes equimolares de los colorantes indicados en la siguiente Tabla I, condensando bajo condiciones correspondientes con un pequeño exceso del cloruro de ácido beta-cloroalquencarboxílico indicado en la columna 3 de la tabla, entonces se obtienen colorantes que dan tinturas celulósicas de buenas solidez a la humedad similares, si se emplea el procedimiento de tintura antes descrito.
- 10.

15. Los aminoazocolorantes relacionados en la Tabla I son obtenidos por diazotación del aminocompuesto correspondiente y subsiguiente copulación con el derivado de aminobenceno respectivo en el colorante p-amino-mono-, o bien p-amino-disazoico con un valor pH de 2,0 a 4,5.

T A B L A I

Nº	Aminoazocolorantes	Medio de condensación	Natiz sobre el algodón
1	Acido 2-aminonaftalin-4,8-di sulfónico → 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno	Cloruro de ácido beta-clorocrotónico	amarillo
2	Acido 1-aminonaftalin-3,6-di sulfónico → 1-amino-3-metilbenceno	id.	id.
3	Acido 2-aminonaftalin-4,8-di sulfónico → 1-N-etilamino-3-metilbenceno	id.	id.
4	Acido 2-aminonaftalin-4,8-di sulfónico → 1-amino-3-acetilaminobenceno	id.	id.

332750

5	Acido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico → 1-amino-2-metoxibenceno	Cloruro de ácido beta-clorocrotónico	amarillo
6	Acido 1-aminonaftalin-4,6-disulfónico → 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno	id.	id.
7	Acido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico → 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno → 1-amino-3-metilbenceno	id.	pardo. amarillento
8	Acido 4-aminoazobencen-3,4'-disulfónico → 1-amino-3-metilbenceno	id.	id.
9	Acido 1-aminobencen-4-sulfónico → ácido 1-amino-naftalin-6-sulfónico → 1-aminobenceno	id.	id.
10	Acido 1-aminobencen-2,5-disulfónico → 1-(3'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona	id.	amarillo
11	Acido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico → 1-aminobenceno	id.	id.
12	Acido 2-aminonaftalin-6,8-disulfónico → 1-amino-3-metoxi-benceno	id.	id.
13	Acido 1-hidroxi-4-aminobencen-2-carboxílico-6-sulfónico → 1-amino-2-metoxibenceno	id.	id.
14	Acido 6-metil-2-(3'-sulfo-4'-amino-fenil)-benzotiazol-7-sulfónico → 1-aminobenceno	id.	id.
15	Mezcla de ácido 3-aminopiren-5,8-disulfónico y ácido 3-aminopiren-5,10-disulfónico → 1-amino-3-metilbenceno	id.	anaranjado amarillento

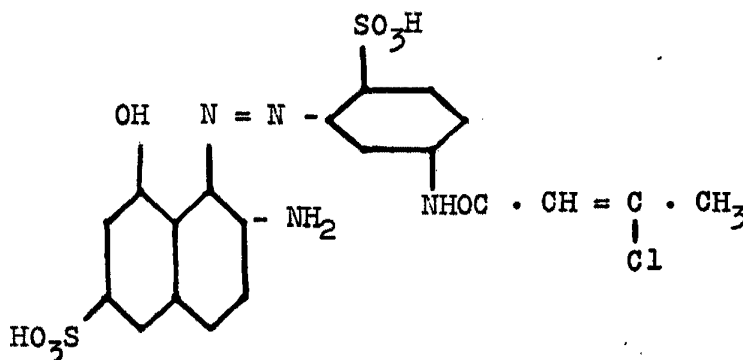
EJEMPLO 2

18,8 partes de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico son disueltas bajo adición de carbonato sódico en 200 partes de agua a un pH de 6,5 a 7. A esta solución se adiciona a gotas dentro de una hora a 10-15° 21 partes de cloruro de ácido beta-clorocrotónico en 50 partes de acetona, simultáneamente con una solución de carbonato sódico acuosa de tal manera que la

252759



reacción quede siempre neutra. Después de terminada la condensación el producto reaccional es precipitado por adición de cloruro sódico, separado por filtración, disuelto en 400 partes de agua y diazotado con 25 partes de ácido clorhídrico al 30% y 6,9 partes de nitrito sódico a 0°. El compuesto diazónico formado es copulado con una solución de 23,9 partes de ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico en 200 partes de agua al pH de 4 - 4,5. Una vez terminada la copulación el nuevo colorante de fórmula



10. es segregado mediante cloruro sódico, separado por filtración y secado a 40-45°. Constituye un polvo rojo oscuro que se disuelve en el agua dando color rojo, en ácido sulfúrico concentrado, color rojo escarlata.

15. Si se impregna algodón con una solución al 1% de este colorante con adición de 20 g de carbonato sódico por litro a 50° en el fular, siendo arrollado y expuesto durante dos horas a un calor de 95°, enjuagado y seguidamente enjabonado hirviendo durante 30 minutos, a cuyo efecto sólo se desprende poco colorante por el lavado, entonces se obtiene una tintura de un rojo brillante, sólida a la luz y sólida a la ebullición en agua.

20.

Colorantes con propiedades similares son obtenidos

252759



si se condensan los ácidos diaminobencen-sulfónicos relaciona-  
dos en la siguiente Tabla II con los cloruros de ácido beta-  
-halogenoalquen-carboxílico indicados en la columna 3 de la  
Tabla bajo las condiciones de ensayo descritas en el ejemplo  
5. precedente, diazotando el producto de condensación y copulán-  
dolo con partes equivalentes de los componentes de copulación  
relacionados en la columna 5, a los valores pH mencionados en  
la columna 4 de la Tabla.

T A B L A   I I

Nº	Diamino-compuesto	Medio de condensación	pH de la copulación	Componente de copulación	Matiz sobre algodón
1	Acido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico	Cloruro de ácido beta-clorocrotónico	7 - 8	Acido 1-benzoilamino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	rojo
2	id.	id.	6 - 7	1-(2'-cloro-5'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	amarillo
3	id.	id.	6 - 7	ácido 1-(2'-naftil)-3-metil-5-pirazolon-5',7'-disulfónico	id.
4	id.	id.	6 - 7	1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	id.
5	id.	id.	4 - 5	1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-imino-pirazol	id.
6	id.	id.	4 - 5	ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico	anaranjado
7	id.	id.	4 - 5	ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico	id.
8	id.	id.	4 - 5	ácido 2-aminonaftalin-3,6-disulfónico	id.
9	id.	id.	4 - 5	ácido 2-N-metilamino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico	rojo-azulado

252759

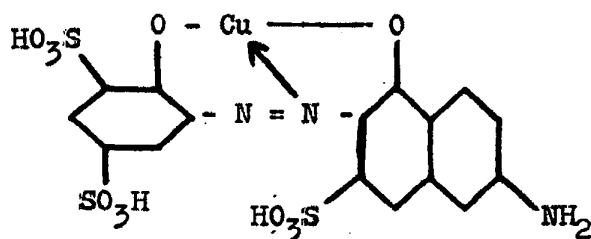
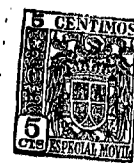


10	Acido 1,3- -diamino- bencen-4- -sulfónico	Cloruro de ácido beta-clo rocrotó- nico	7 - 8	ácido 2-(beta-clorocro- tonilamino)-5-hidroxi- naftalin-7-sulfónico	anaran- jado
11	id.	id.	7 - 8	ácido 1-(beta-clorocro- tonilamino)-8-hidroxi- naftalin-3,6-disulfónico	rojo
12	id.	id.	8 -8,5	ácido 2-hidroxinaftalin- -3,6-disulfónico	escar- lata
13	id.	id.	8 -8,5	ácido 2-hidroxinaftalin- -6,8-disulfónico	anaran jado
14	Acido 1,4- -diamino- bencen-3- -sulfónico	id.	4 -4,5	ácido 2-amino-8-hidroxi- naftalin-6-sulfónico	rojo
15	id.	id.	4 -4,5	ácido 2-aminonaftalin- -5,7-disulfónico	anaran jado
16	id.	id.	4 -4,5	ácido 2-aminonaftalin- -3,6-disulfónico	id.
17	ácido 4,3'- -diamino- -azobencen -4'-sulfó- nico	Cloruro de ácido beta-clo rocrotó- nico	8	ácido 2-hidroxinafta- lin-6,8-disulfónico	rojo
18	id.	id.	8	ácido 2-hidroxinaftalin- -3,6-disulfónico	rubí
19	id.	id.	4 - 5	ácido 2-amino-8-hidroxi- naftalin-6-sulfónico	bur- deos
20	id.	id.	4 - 5	ácido 2-aminonaftalin- -5,7-disulfónico	rojo
21	ácido 4,4'- -diamino- azobencen- -3'-sulfó- nico	Cloruro de ácido beta-clo rocrotó- nico	8	ácido 2-hidroxinaftalin- -6,8-disulfónico	rojo
22	id.	id.	4 -4,5	ácido 2-amino-8-hidroxi- naftalin-6-sulfónico	vio- leta

E J E M P L O 3

58 partes del colorante aminomonoazoico de fórmula

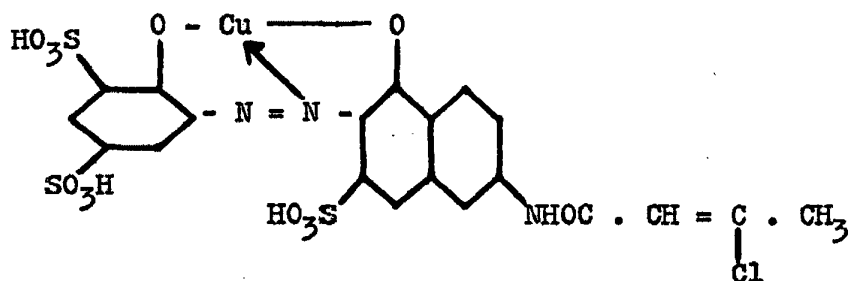
252759



(obtenido por copulación de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4,6-disulfónico diazotado con ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico en medio alcalino y tratamiento del colorante aminomonoazoico obtenido con medios que ceden cobre) son disueltas con carbonato sódico de modo neutro en 1200 partes de agua. A esta solución se adiciona a gotas dentro de una hora a 30-35° 21 partes de cloruro de ácido beta-clorocrotónico en 50 partes de acetona, simultáneamente con una solución de carbonato sódico acuosa de tal manera que la mezcla reaccional quede siempre neutra. Tan pronto que por diazotación y copulación de una pequeña prueba ya no se pueda comprobar ningún colorante aminomonoazoico, el nuevo colorante de fórmula

5.

10.



15.

es precipitado por adición de cloruro sódico, separado por filtración y secado al vacío a 30-35°C. El polvo oscuro se disuelve en agua y en ácido sulfúrico concentrado, dando co-



252759

lor rojorrubí.

5. Para la producción de tinturas sólidas a la humedad se fulardea algodón con una solución acuosa que contiene 2% de colorante, 20% de urea y 2% de carbonato sódico, a 50°, siendo exprimido, secado y seguidamente fijado durante 5 minutos a 140-160°, enjuagado y luego enjabonado hirviendo durante 30 minutos. Tono de color e intensidad de color de la tintura son sólo poco alterados por el enjabonado. Se obtiene una tintura intensa de rojorrubí, sólida a luz y ebullición.
10. Se obtienen colorantes con propiedades similares, si se utiliza en vez del aminomonoazocolorante anterior, partes correspondientes de los compuestos de metal complejos de los aminoazocolorantes citados en la siguiente Tabla III, condensando bajo idénticas condiciones reaccionales con partes correspondientes de cloruro de ácido beta-halogenoalquencarboxílico.
15. Los aminoazocolorantes relacionados en la Tabla III son preparados mediante diazotación del o-aminohidroxicompuesto mencionado con nitrito sódico en solución ácida mineral y copulación del diazocompuesto con el correspondiente componente de copulación en medio de piridina-sosa alcalina, o bien de piridina-amoníaco alcalino. Los compuestos amino-o,o'-dihidroxiázoicos obtenidos son metalizados de modo conocido mediante tratamiento con medios usuales que ceden metal pesado.
- 20.
- 25.



T A B L A III

Nº	Aminoazocolorante	Complejo de metal pesado	Medio de condensación	Matiz sobre algodón
1	Ácido 1-amino-2-hidroxibencen-5-sulfónico → ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico	Cu	Cloruro de ácido beta-clorocrotónico	rubí
2	ácido 6-nitro-1-amino-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico → ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico	Cu	id.	corinto
3	ácido 6-nitro-1-amino-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico → ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-4-sulfónico	Co	Cloruro de ácido beta-bromocrotónico	negro que tira a rojo
4	ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico → 1-amino-2-hidroxi-5-metilbenceno → ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-4-sulfónico	Cu	Cloruro de ácido beta-clorocrotónico	azul marino
5	id.	Cr	id.	negro verdoso
6	id.	Co	id.	negro
7	ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sulfónico → 1-amino-2-hidroxi-5-metilbenceno → ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-4,6-disulfónico	Cu	id.	negro azulado
8	id.	Co	id.	negro
9	id.	Cr	id.	negro que tira a verde
10	Ácido 2-amino-1-metilbencen-4-sulfónico → 1-hidroxi-2-acetilaminobenceno / saponificado → ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-4,6-disulfónico	Cu	id.	azul marino
11	ácido 1-amino-2-hidroxibencen-5-sulfónico → ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-4,6-disulfónico	Cu	id.	violeta
12	id.	Co	id.	violeta azulado



252749

13	ácido 1-amino-2-hidroxiben- cen-5-sulfónico → ácido 1- amino-8-hidroxi-naftalin-3,6- -disulfónico	Cu	Cloruro de aci- do beta-cloro- crotónico	violeta
14	id.	Co	id.	azul
15	ácido 2-aminonaftalin-4,8-di- sulfónico → 1-amino-2,5-dime- toxibenceno → ácido 1-amino- -8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfó- nico	Cu	id.	azul
16	ácido 1-amino-2-hidroxiben- cen-3,5-disulfónico → 1-(4'- -aminofenil)-3-metil-5-pirazo- lona	Cu	id.	pardo amari- lento
17	id.	Co	id.	anaran- jado
18	id.	Cr	id.	anaran- jado rojo
19	ácido 1-amino-2-hidroxiben- cen-3,5-disulfónico → ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-6- -sulfónico (alcalino)	Cu	id.	corin- to

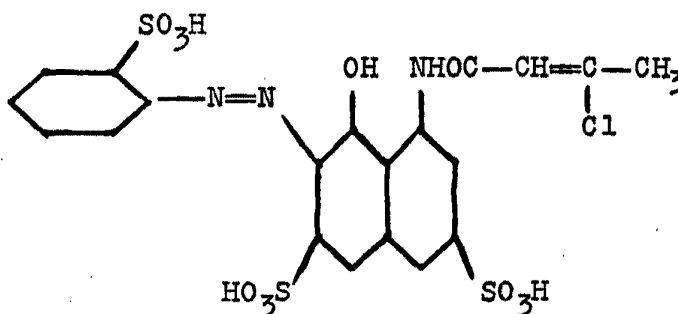
E J E M P L O 4

31,9 partes de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-  
-disulfónico son disueltas en 200 partes de agua con carbona-  
to sódico a un pH de 6-6,5. Entonces se adiciona a gotas a  
5. 20-25° dentro de una hora 21 partes de cloruro de ácido beta-  
-clorocrotónico en 50 partes de acetona, manteniendo el pH  
de la solución reaccional mediante paulatina adición a gotas  
de solución de carbonato sódico a 6-6,5. Después de que ya  
no se pueden comprobar ningunos grupos amino diazotables,  
10. el producto reaccional es precipitado con cloruro sódico, se  
parado por filtración y disuelto a 20-25° en 300 partes de  
agua. Esta solución es mezclada con 30 partes de bicarbona-  
to sódico, dejando afluir entonces dentro de 30 minutos una  
solución de 17,3 partes de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico



152759

diazotado. Tan pronto que haya quedado terminada la copulación es separado por filtración el nuevo colorante segregado de fórmula



5. siendo lavado con solución de cloruro sódico diluido y secado a 40-45° al vacío. Representa un polvo oscuro y se disuelve en el agua, dando un color rojo, en ácido sulfúrico concentrado un color rojo azulado.

10. Si se fulardea a 20° algodón con una solución acuosa de este colorante al 2%, secándolo y tratándolo entonces con una solución de hidróxido sódico al 1% que contiene aún 30% de cloruro sódico, vaporizando después durante 5 minutos a 100-103°, enjuagando a continuación y enjabonando durante 30 minutos hirviendo, entonces se obtiene una tintura roja brillante, sólida a ebullición.

15. Si en el ejemplo anterior en vez del producto de condensación a base de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalín-3,6-disulfónico y cloruro de ácido beta-clorocrotónico, es utilizada una correspondiente cantidad de los componentes de copulación indicados en la siguiente Tabla IV, y en lugar del ácido 1-aminobencen-2-sulfónico una cantidad correspondiente de los diazocomponentes en ella relacionados, procediendo por
- 20.



252759

lo demás del modo descrito en el ejemplo, entonces se obtienen colorantes con propiedades similares.

T A B L A IV

Nº	Compuesto de diazonio	Componente de copulación	Matiz en algodón
1	Acido 1-aminobencen-2-sulfónico	Acido 1-(3-clorocrotonilamino)-8-hidroxi-naftalin-4,6-disulfónico	rojo
2	Acido 1-amino-4-metilbencen-2-sulfónico	id.	rojo
3	Acido 4'-metil-4-aminoazobencen-3-sulfónico	id.	violeta
4	Acido 1-amino-3-acetilaminobencen-4-sulfónico	id.	rojo
5	Acido 1-aminobencen-2-sulfónico	Acido 2-(beta-clorocrotonilamino)-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico	anaranjado
6	Acido 1-aminobencen-2-sulfónico	Acido 2-(beta-clorocrotonilamino)-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico	id.
7	Acido 4-aminoazobencen-3,4'-disulfónico	id.	rojo
8	Acido 1-amino-4-acetilaminobencen-2-sulfónico	id.	anaranjado
9	Acido 1-hidroxi-4-aminobencen-2-carboxílico-6-sulfónico	id.	anaranjado
10	Acido 1-aminobencen-2-sulfónico	Acido 1-(3'-beta-clorocrotonilaminobenzoilamino)-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	rojo
11	Acido 1-amino-4-metilbencen-2-sulfónico	id.	rojo

252759



EJEMPLO 5

- 10 partes de ftalocianina de cobre son calentadas durante 4 horas a 140-142° en 70 partes de ácido clorosulfónico. Después del enfriamiento es vertida la solución en una mezcla de hielo y cloruro sódico. La suspensión formada es separada por filtración y el precipitado es lavado con una solución de cloruro sódico al 10% durante tanto tiempo hasta que el filtrado presenta reacción casi neutra al congo. La torta de filtración entonces es suspendida en 100 partes de agua y 100 partes de hielo y la suspensión es ajustada con amoníaco diluído a un valor pH de 7. Entonces es introducida vertiendo una solución de 13,8 partes de ácido 4,4'-diaminodifenil-2,2'-disulfónico en 100 partes de agua y 20 partes de lejía de sosa 2-n. Por adición de 50 partes de una solución de carbonato sódico 2-n se cuida de que el pH quede constante a 8,4-8,5. Después de una agitación durante 20 horas a temperatura ambiente es precipitado el colorante mediante adición de cloruro sódico y ácido clorhídrico y separado por filtración. El colorante es otra vez disuelto en 400 partes de agua con ayuda de lejía de sosa a un pH de 5-5,5. A esta solución se añade a gotas dentro de 20 minutos a 20-30° una solución de 7 partes de cloruro de ácido beta-clorocrotónico en 100 partes de acetona bajo adición paulatina de 45 partes de solución de carbonato sódico 2-n de tal manera que el pH de la solución quede constante entre 5 y 6,5. A un pH de 6,5 es precipitado con sal el colorante, filtrado por aspiración y secado al vacío a 30°. Constituye un polvo azul oscuro soluble en agua.

Si el colorante es impregnado como solución acuosa según las indicaciones en el ejemplo en presencia de carbonato



252759

sódico y urea en el algodón, exprimiendo el material impregnado y calentándolo a 150°, entonces se obtiene después de un tratamiento con jabón una tintura azul pura. El algodón teñido es muy bien sólido a humedad y luz.

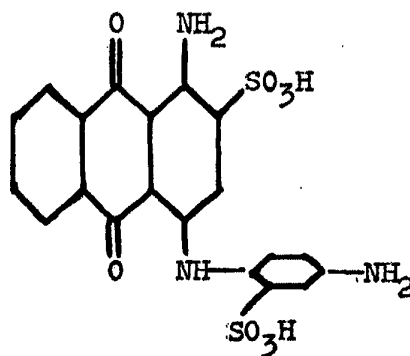
5. Se obtienen tinturas algo más verdes, si se sustituye en este ejemplo el ácido 4,4'-diaminodifenil-2,2'-disulfónico por 14,8 partes de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico.

10. Se obtienen coloraciones verdes puras, si en este ejemplo la ftalocianina de cobre es substituída por 8 partes de 4,4',4'',4'''-tetrafenilftalocianina de cobre.

15. Si se utilizan en este ejemplo en vez del ácido 4,4'-diamino-difenil-2,2'-disulfónico cantidades equimolares de ácido 2,4- o 2,5-fenilendiamin-1-sulfónico, entonces se obtienen igualmente azules puros excelentemente sólidos al lavado.

EJEMPLO 6

5,33 partes de la sal sódica del colorante de antraquinona de fórmula

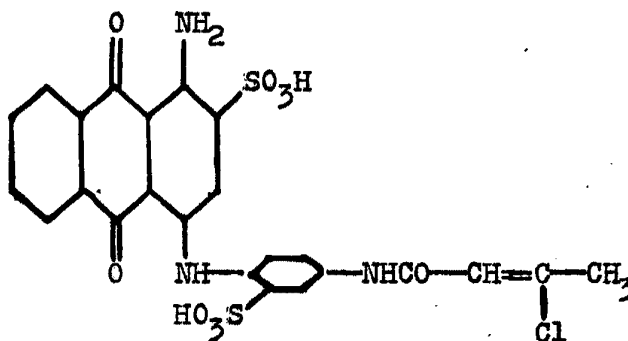


20. son disueltas en 70 partes de agua al pH de 6,5. Dentro de 20 minutos son adicionadas a gotas entonces 2,78 partes de



252759

cloruro de ácido beta-clorocrotónico, simultáneamente con una solución de carbonato sódico acuosa a 30-35°, de tal manera que la solución quede siempre neutra. Una vez terminada la condensación es diluido con 150 partes de agua y mezclado a 20° con 10 partes de ácido clorhídrico concentrado. Por adición de cloruro sódico es precipitado el colorante de la fórmula



separado por filtración, lavado con solución de cloruro sódico, y secado al vacío a 30-40°. El colorante constituye un polvo azul que se disuelve en agua, dando un color azul, en ácido sulfúrico concentrado, turbio violeta.

Si se fulardea algodón con una solución al 1% de este colorante a 20°, secándolo, tratándolo seguidamente con una solución de hidróxido sódico al 1% que contiene aún un 30% de cloruro sódico y vaporizando a continuación durante 5 minutos a 100-103°, enjuagando seguidamente y enjabonando el género hirviendo durante 30 minutos, entonces se obtiene una tintura azul, sólida a la luz, al lavado y a la ebullición.

La materia de partida utilizada en este ejemplo es obtenida, sulfonando el producto de condensación conocido de

252759



ácido 4-bromo-1-aminoantraquinon-2-sulfónico y p-fenilendiamina con Oleum.

Colorantes con propiedades similares son obtenidos, si en el ejemplo anterior son utilizadas partes correspondientes de los colorantes de antraquinona citados en la siguiente

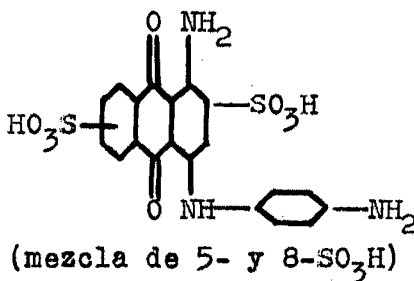
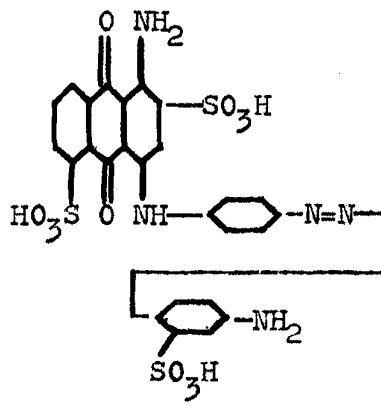
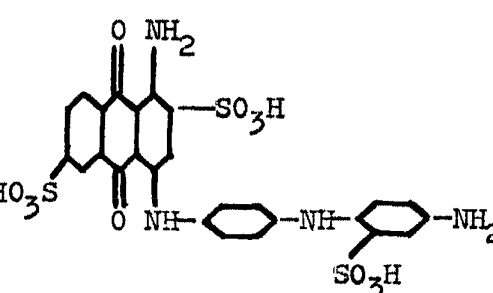
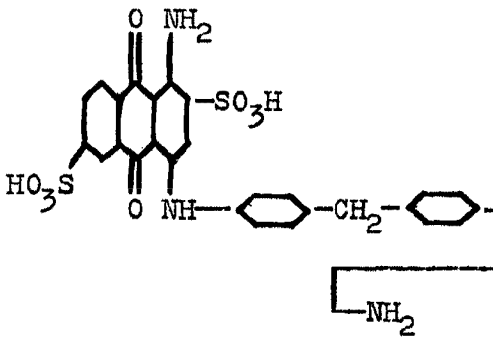
5. Tabla V, condensando bajo condiciones reaccionales por lo demás idénticas con partes correspondientes de un cloruro de ácido beta-halogenoalquencarboxílico.

T A B L A V

Nº	Colorante de antraquinona	Medio de condensación	Matiz sobre algodón
1		Cloruro de ácido beta-clorocrotónico	azul
2		Cloruro de ácido beta-bromocrotónico	azul que tira a rojo
3		Cloruro de ácido beta-clorocrotónico	azul

252759



4	 <p>(mezcla de 5- y 8-SO<sub>3</sub>H)</p>	Cloruro de ácido beta-cloroprotónico	azul
5		id.	verde aceituna
6		id.	gris que tira a azul
7		id.	azul

252759



8	<p>(mezcla de 5- y 8-SO<sub>3</sub>H)</p>	Cloruro de ácido beta-clorocrotónico	azul
9	<p>(mezcla de 5- y 8-SO<sub>3</sub>H)</p>	Cloruro de ácido beta-clorocrotónico	azul
10	<p>(mezcla de 5- y 8-SO<sub>3</sub>H)</p>	Cloruro de ácido beta-bromocrotónico	azul
11	<p>(mezcla de 5- y 8-SO<sub>3</sub>H)</p>	Cloruro de ácido beta-clorocrotónico	azul
12	<p>(mezcla de 5- y 8-SO<sub>3</sub>H)</p>	Cloruro de ácido beta-clorocrotónico	anaranjado



252759

13		Cloruro de ácido beta-clorocrotónico	azul
14		id.	azul

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo en la descripción, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba.

5. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

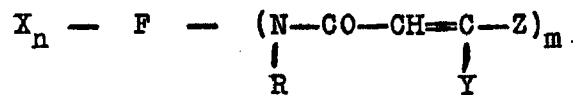


252759

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza No. 65 231, del 21 de octubre de 1.958:

1. Procedimiento para la preparación de colorantes reaccionales de fórmula general
- 5.



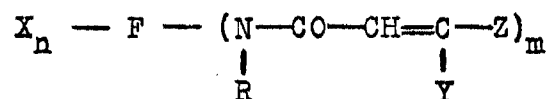
en la que significan

- F el radical de un colorante orgánico,
- X un grupo hidrosolubilizador que presenta disociación ácida,
10. Y un halógeno,
- Z un radical alkilo inferior,
- R un radical alkilo inferior y preferentemente hidrógeno, y
- n y m bajos números enteros,
15. c a r a c t e r i z a d o porque se transpone un colorante orgánico que contiene grupos hidrosolubilizadores que presentan disociación ácida, el cual contiene por lo menos un grupo amino primario o secundario acilable, con un medio de acilación que introduce el radical de un ácido beta-halógeno
20. graso alfa,beta-insaturado de bajo peso molecular que presenta por lo menos 4 átomos de carbono en cadena recta.



252759

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como alternativa de realización se caracteriza porque se constituyen colorantes de fórmula general



con empleo de componentes que juntos contienen por lo menos

5. un grupo amino primario o secundario, acilado por el radical  $-\text{CO}-\text{CH}=\underset{\text{Y}}{\text{C}}-\text{Z}$ , a cuyo efecto los símbolos F, X, Y, Z, R, n y m tienen la misma significación.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de materias de partida en las que R significa hidrógeno.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque F significa el radical de un colorante azoico.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque F significa el radical de un colorante de ftalocianina.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque F significa el radical de un colorante de antraquinona.

7. Procedimiento para la preparación de colorantes reaccionales.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de treinta hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación correspondiente.

= 30 =

252759



Madrid, a 20 de octubre de 1.959

J. R. GEIGY A. G.

p. a.

JAIME IBERN MICALLES  
P.P.

tr : jpt  
n/.ag.