



255548

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 REACTIVOS"  
a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., domiciliada en  
BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La invención se refiere a colorantes reactivos que pueden ser fijados en ciertas fibras textiles, a procedimientos para la preparación de los nuevos colorantes, así como a su uso para la producción de sólidas tinturas celulósicas o de la lana, y como producto industrial, al material teñido solidamente con ayuda de los mismos.

10. Se ha encontrado que se obtiene valiosos colorantes aptos para reaccionar, haciendo reaccionar con colorantes orgánicos que contienen grupos ácidos hidrosolubilizadores que forman sales y por lo menos un grupo amino primario o secundario,

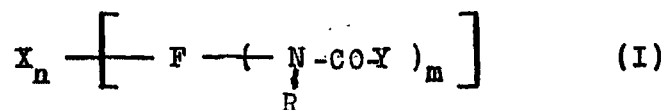
255548



5. acilable, un halogenuro de ácido carboxílico que contiene un heteroanillo nitrogenado de carácter aromático que está substituído en por lo menos un átomo de carbono del anillo vecino a un nitrógeno terciario, por un substituyente lábil, hasta la acilación completa de los grupos amino primarios y secundarios acilables.

10. Una variante de este procedimiento para la preparación de colorantes reactivos según la invención, consiste en utilizar para su constitución componentes que juntamente contienen por lo menos un grupo amino primario o secundario acilado por el radical de un ácido carboxílico, a cuyo efecto el radical de este ácido carboxílico contiene un heteroanillo de carácter aromático que contiene nitrógeno, el cual está substituído en por lo menos un átomo de carbono del anillo vecino a un nitrógeno terciario por un substituyente lábil, y a cuyo efecto se selecciona los componentes de tal manera que los colorantes contienen grupos ácidos hidrosolubilizadores que forman sales.

20. Los colorantes aptos para reaccionar según la invención corresponden a la fórmula general I



25. En esta fórmula significa F el radical de un colorante orgánico que pertenece a una clase de colorantes cualquiera. Preferentemente, F es el radical de un colorante estable y sólido, de acceso técnicamente fácil, particularmente, ya sea el radical de un colorante azoico, de antraquinona, o de ftalocianina. X significa un grupo ácido, hidrosolubilizador, que forma sales, y n significa un índice de número en-

255548



- tero de por lo menos 1, preferiblemente 2 a 3, o eventualmente también 4. R es preferentemente hidrógeno, o bien un radical alquilo de bajo peso molecular, por ejemplo metilo, etilo, propilo o butilo. Y es un radical orgánico, consistente en
5. un heteroanillo de carácter aromático que contiene nitrógeno, que está substituído en un átomo de carbono terciario del anillo, vecino a un nitrógeno de anillo terciario, por un substituyente lábil, o que contiene un tal. Por esta razón, el heteroanillo puede estar enlazado con el grupo carbonilo directamente, o mediante un eslabón de puente.  $m$  es un índice de número entero, preferentemente 1 o 2.
- 10.

- Como grupo X hidrosolubilizador que presenta disociación ácida, entra en consideración, en primera línea el grupo de ácido sulfónico, pero además también el grupo carboxilo, o por ejemplo grupos de amida de ácido sulfónico acilados, como
15. los grupos alquilo, o arildisulfamido, o bien alquilo o arilcarbonilsulfimido, grupos de ácido fosfónico, o grupos de sulfato. El número de estos grupos ácidos hidrosolubilizadores es de por lo menos 1, y preferentemente, 2 a 3. Si existen varios,
20. entonces pueden ser iguales o distintos uno del otro. Es favorable, si aparte de otros grupos ácidos también está presente siempre aun por lo menos un grupo de ácido sulfónico.

- Los grupos X ácidos, hidrosolubilizadores, que ocurren preferiblemente como substituyentes de F, pero eventualmente
25. asimismo de Y, pueden estar presentes, tanto en la forma del ácido libre, como asimismo, preferentemente, en la forma de sus sales alcalinas, por ejemplo de las sales de litio, sodio, potasio o amonio.

- Si F corresponde a un azocolorante, entonces simboliza
30. en primera línea el radical de un colorante monoazoico, en se-



gunda línea el radical de un colorante disazoico. El grupo amino acilado según la invención puede encontrarse en el componente diazoico, o en un compuesto de copulación, en los colorantes disazoicos eventualmente también en un componente intermedio y, posiblemente, asimismo en dos o tres componentes. Los 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 con arreglo a la definición, ya sea que se puede acilar aminoazocolorantes apropiados bajo empleo de medios de acilación que introducen un radical -CO-Y-.

Aminoazocolorantes apropiados contienen por lo menos uno, y preferentemente, dos a tres grupos hidrosolubilizadores que presentan disociación ácida, particularmente grupos de ácido sulfónico, y uno o varios grupos amino estéricamente no inhibidos, preferentemente primarios y eventualmente secundarios de sustitución alifática baja. La acilación es dificultada por ejemplo por sustituyentes negativos en posición orto con respecto al grupo amino, como los grupos arilazo, o de ácido sulfónico. Los grupos amino en posición orto con respecto a un grupo arilazo o un grupo de ácido sulfónico, por consiguiente, no se deben incluir en el número de grupos amino acilables en los aminoazocolorantes a acilar según la invención.

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

Ulteriores aminoazocolorantes utilizables según la in-

255548



- vención son obtenidos mediante copulación de diazocompuestos, particularmente de ácidos aminobencen- o aminonaftalinsulfónicos diazotados, con azocomponentes que en el enlace de colorantes contienen grupos amino acilables. Ejemplos de tales azocomponentes son las aminas aromáticas que copulan en posición para con respecto a un grupo amino acilable, y los compuestos de aminohidroxi-naftalina que pueden copularse de modo alcalino, particularmente, los ácidos sulfónicos de los mismos, como el
5. ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico, el ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico, el ácido 1-amino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico, el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-4-sulfónico, el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6- o -4,6-disulfónico, así como sus m- o p-aminobenzoil-derivados, los ácidos 2-m- o -p-aminofenil-(1'-hidroxi-nafto-5',6')-tiazol- o -imidazol- o -1,2,3-triazol-3'-sulfónico, los ácidos 2-m- o -p-aminobenzoil-amino-6-hidroxi-naftalin-8-sulfónicos, además la 1-(4'- o 3'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, el ácido 1-(4'-aminostilbil-(4')-3-metil-5-pirazolon-2',2''-disulfónico, para citar sólo algunos de los componentes más importantes.
- 10.
- 15.
20. En la preparación de colorantes según la invención con empleo de componentes que ya contienen un grupo amino acilado según la definición, éste -como ya se ha dicho- se puede encontrar, tanto en el componente diazoico, como en el compuesto de copulación y, eventualmente asimismo en componentes intermedios.
- 25.
- Ejemplos de diazocomponentes con grupo acilamino según la invención son: ácidos 4-acilamino-2-aminobencen-1-sulfónicos, ácidos 5-acilamino-2-aminobencen-1-sulfónicos, ácidos 4-acilamino-1-aminonaftalin-6- o -7-sulfónicos, ácidos 4- o 5-(4'- o 3'-acilaminobenzoil-amino)-2-aminobencen-1-sulfónicos en los que el radical acilo corresponde a la fórmula -CO-Y.
- 30.

G. 255648



A base de los componentes de copulación que contienen amino, copulables de modo alcalino, enumerados en el párrafo anterior, son obtenidos ejemplos para azocomponentes utilizables según el procedimiento modificado con grupo acilamino según la definición, si se trata los mismos antes de su empleo para la copulación con medios de acilación bajo condiciones que hacen entrar en el grupo amino el radical -CO-Y.

Si este grupo forma el radical acilo de 1-amino-3-acilaminobencenos aptos para copular en posición 4, entonces se trata de componentes intermedios utilizables según la invención, con grupo reactivo.

Como ya se ha subrayado, los azocolorantes correspondientes a F pueden contener también metal pesado en enlace complejo, particularmente cobre, cobalto, o cromo. En este caso se trata preferentemente de compuestos de metal complejos de colorantes o,o'-dihidroxi-azoicos, de colorantes o-carboxi-o'-hidroxiazoicos y, en casos más raros, de colorantes o-hidroxi-o'-aminoazoicos que contienen todavía grupos amino acilables. Los compuestos de complejo metálico de los aminoazocolorantes son preparados, las más de las veces ventajosamente antes de la introducción del radical acilo según la definición, de cualquier modo conocido.

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. Al efecto se trata, preferentemente, de compuestos que contienen el grupo acilamino según la definición no directamente en un radical benceno del esqueleto de ftalocianina, sino en un sustituyente orgánico enlazado con este esqueleto por un grupo sulfamido que puede pertenecer a la serie alifática o aromá-



255548

tica.

- También si F significa el radical de un colorante de antraquinona, el grupo acilamino según el invento se encuentra preferentemente, no directamente en el esqueleto de antraquinona, sino como sustituyente por ejemplo en grupos fenilamino, difenilamino, fenoxi, fenoxifenilamino, feniltio o feniltiofenilamino, enlazados con el núcleo. Los grupos ácidos hidrosolubilizadores, particularmente los grupos de ácido sulfónico, en cambio, pueden estar presentes como sustituyentes del radical de antraquinona y como sustituyentes en radicales arilo externos de grupos enlazados con el núcleo, por ejemplo como sustituyentes 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 correspondientes derivados substituídos en el núcleo, por ejemplo de los compuestos de las 2-, 5-, 6- y 7-halógeno-, 5- u 8-hidroxi-, 5- o 6-alkilsulfonil-, 5- o 6-trifluometil-, 1,4-diaminoantraquinona y, particularmente asimismo, de los ácidos 1,4-diaminoantraquinon-2-mono- o-2,5-, -2,6-, -2,7-, o bien -2,8-disulfónicos.

- En el radical acilo -CO-Y significa Y un radical orgánico consistente en un heteroanillo que contiene nitrógeno de 5 o preferentemente 6 eslabones, de carácter aromático con 2, o bien 3 enlaces dobles conjugados en el anillo o bien que contiene uno tal. El sustituyente lábil presente en un carbono de anillo vecino a un nitrógeno de anillo terciario, del heteroanillo, es un sustituyente monovalente negativo, preferiblemente, halógeno y, particularmente cloro, o también bromo, pero eventualmente asimismo un grupo de ácido sulfónico, o bien

- 8 - 255548



- sulfonilo. Entran en consideración, por ejemplo, radicales de 2-, o 4-cloro- o -bromo-, o bien de 2,4-dicloro- o -dibromoimidazol, radicales de 5-cloro- o -bromo-, o bien de 3,5-dicloro- o -dibromopirazol, pero particularmente radicales de cloro- o bromopirimidina, preferentemente el radical 2,6-dicloro-4-pirimidilo, pero eventualmente también radicales de cloro- o bromotriazina. El heteroanillo que contiene nitrógeno y substituyentes lábiles, preferentemente no está ulteriormente condensado, si bien puede estar enlazado tanto directamente, como asimismo por eslabones de puente con el grupo carbonilo del radical acilo. Como eslabones de puente entran en cuenta, al efecto, por ejemplo radicales orgánicos alifáticos o aromaticoisocíclicos, como el grupo metileno, el grupo etileno, el grupo vinileno, o un grupo fenileno.
5. La acilación de los colorantes o bien componentes de colorante que contienen grupos amino primarios o secundarios acilables es llevada a cabo, convenientemente con empleo de soluciones acuosas de sales alcalinas de los ácidos sulfónicos con los cloruros o bromuros de ácido carboxílico de fórmula  $Y-COX$ , a cuyo efecto  $X$  significa cloro o bromo. Se opera a temperaturas moderadas de aproximadamente  $0^{\circ}C$  hasta a lo sumo  $45^{\circ}C$  en presencia o bien con adición paulatina de medios que amortiguan ácido mineral, como acetato sódico, formiato sódico, carbonato sódico, o bicarbonato sódico, preferiblemente, en la zona de pH ligeramente ácida, y eventualmente en presencia de mezclas de sales tampón. También el aislamiento de los productos de acilación tiene lugar, convenientemente, de medio ácido, las más de las veces mediante precipitación por sal. El secado se efectúa convenientemente a calor moderado y a presión reducida. Estas medidas de precaución impiden la substitución pre-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

265548



matura indeseada del substituyente lábil que se encuentra en el hétéroanillo, por ejemplo bajo hidrólisis por el grupo hidroxilo. Detalles ulteriores resultan de los ejemplos siguientes.

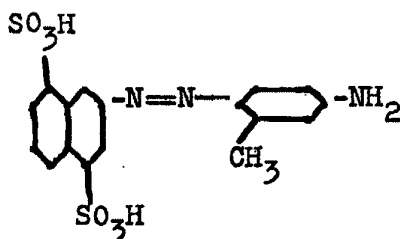
- 5. Los colorantes según la invención son bien solubles en agua y se prestan muy bien para la producción de tinturas sólidas a la humedad sobre las fibras celulósicas mediante impregnación de las mismas con las soluciones de colorante y fijación con los medios rebajadores del pH, eventualmente a temperatura aumentada.

- 10. Los ejemplos siguientes ilustran la invención. En ellos las partes, en tanto que no se observe otra cosa, significan partes en peso; las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes en volumen están con respecto a las partes en peso en la misma proporción como el centímetro cúbico al gramo.

15.

E J E M P L O 1.

42,1 partes del colorante aminomonoazoico



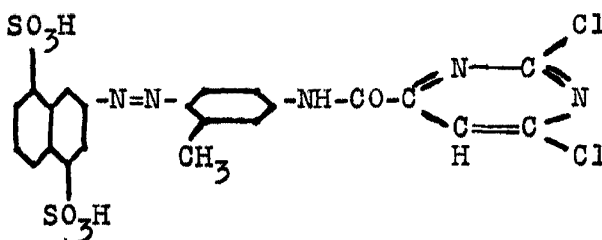
- 20. son neutralizadas por disolución en agua con carbonato sódico y la solución es enfriada a 10-15°. En esta solución se adiciona a gotas dentro de 30 minutos bajo agitación 22 partes de cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico, a cuyo efecto se cuida mediante simultánea adición a gotas de solución de carbonato sódico que la solución presente continuamente ligera reacción ácida al tornasol, es decir que presente

25.



255548

un pH de 6 a 6,5. Tan pronto que mediante diazotación y copulaci3n de una prueba pequena ya no se pueda comprobar grupos amino libres, es precipitado el colorante de f3rmula



5. con cloruro s3dico, separado por filtraci3n y lavado con soluci3n de cloruro s3dico diluida. Despu3s del secado al vacio, el colorante representa un polvo anaranjado que se disuelve en agua, dando color amarillo, y rojo en 3cido sulf3rico concentrado.

10. Si se utiliza en el ejemplo anterior, en lugar de 22 partes de cloruro de 3cido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxilico, 35,5 partes de bromuro de 3cido 2,6-dibromopirimidin-4-carboxilico, entonces se obtiene un colorante con propiedades similares.

15. Para la producci3n de tinturas celul3sicas s3lidas se procede del modo siguiente:

20. 2 partes del colorante son disueltas en 4000 partes de agua. A 20-25°C se introduce 100 partes de algod3n y se calienta en 30 minutos a 40-45°. Simult3neamente se adiciona tanto cloruro s3dico que el contenido es finalmente de 50 g por litro. Entonces son a3adidas 10 partes de fosfato tris3dico y se tiñe durante 60 minutos a esta temperatura. A continuaci3n se enjuaga y se enjabona hirviendo durante 30 minutos, a cuyo efecto la soluci3n jabonosa es teñida solamente poco. Se obtiene una tintura amarilla homog3nea, clara, s3lida a la ebullici3n en agua, s3lida a luz y lavado.

255548



El cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico que se necesita para la preparación del colorante, es preparado del modo siguiente:

- 5. 15,6 partes de ácido 2,6-dioxipirimidin-4-carboxílico son mezcladas con 42 partes de oxiclорuro de fósforo y hervidas al reflujo en presencia de una reducida cantidad de piridina durante tanto tiempo, hasta que cese la generación gaseosa de ácido clorhídrico. La mezcla reaccional es vertida a gotas sobre hielo y agua, separada por filtración, y del residuo es
- 10. extraído mediante cloroformo el ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico. Es obtenido de cloroformo en hojitas blancas del punto de fusión 98°.

Análisis:

	C	Calculado	31,08%	H	Calculado	1,03%
15.		Encontrado	30,80%		Encontrado	1,03%
			31,19%			
	N	Calculado	14,5%	Cl	Calculado	36,78%
		Encontrado	14,56%		Encontrado	36,68%

- 20. A base de este ácido carboxílico es obtenido el cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico mediante ebullición con cloruro de tionilo. El cloruro de ácido es un líquido incoloro del punto de ebullición<sub>10</sub>=116°.

- 25. Si se utiliza en el procedimiento descrito en el primer párrafo de este ejemplo en lugar del colorante antes mencionado, partes equimoleculares de los aminoazocolorantes relacionados en la siguiente Tabla I, entonces se obtiene bajo condiciones correspondientes con un pequeño exceso de cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico, colorantes similares que dan, con arreglo al método tintóreo descrito en
- 30. el tercer párrafo, tinturas celulósicas sólidas de igualmente

12- 255548



buenas solideces a la humedad.

Los colorantes indicados en la tabla son obtenidos mediante diazotación del diazocomponente y copulación con el azocomponente en medio ácido con valores pH de las mezclas de copulación de 2,0 hasta 4,5.

5.

T A B L A 1

No.	Diazocomponente	Componente de copulación	Tono de color de la tintura
1	Ácido 2-aminonaf-talin-4,8-disulfónico	1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno	amarillo
2	ácido 1-aminonaf-talin-3,6-disulfónico	1-amino-3-metil-benceno	id.
3	ácido 2-aminonaf-talin-4,8-disulfónico	1-N-etilamino-3-metil-benceno	id.
4	ácido 2-aminonaf-talin-4,8-disulfónico	1-amino-3-acetilamino-benceno	id.
5	ácido 2-aminonaf-talin-5,7-disulfónico	1-amino-3-metoxi-benceno	id.
6	ácido 2-aminonaf-talin-6,8-disulfónico	1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno	id.
7	ácido 2-aminonaf-talin-4,8-disulfónico → 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno	1-amino-3-metil-benceno	pardo amarillento
8	ácido 4-aminoazoben-cen-3,4'-disulfónico	1-amino-3-metil-benceno	id.
9	ácido 1-aminoben-cen-4-sulfónico → ácido 1-aminonaf-talin-6-sulfónico	1-aminobenceno	id.
10	ácido 4-aminoazo-bencen-3,4'-disulfónico	1-amino-3-acetil-amino-benceno	pardo anaranjado
11	ácido 2-aminonaf-talin-4,8-disulfónico	1-aminobenceno	amarillo

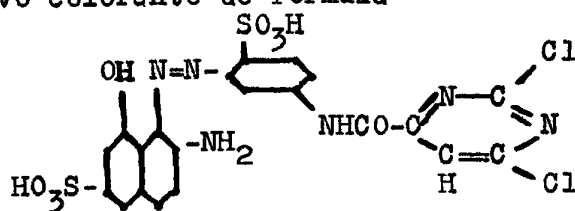


# 255548

12	ácido 2-aminonaftalin-6,8-disulfónico	1-amino-3-metoxi-benceno	amarillo
13	ácido 6-metil-2-(3'-sulfo-4'-aminofenil)-benzotiazol-7-sulfónico	1-aminobenceno	id.
14	mezclas a base de: ácido 3-aminopiren-5,8-disulfónico y ácido 3-aminopiren-5,10-disulfónico	1-amino-3-metilbenceno	anaranjado amarillento

E J E M P L O 2.

- 18, 8 partes de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico son neutralizadas mediante disolución con carbonato sódico en 200 partes de agua. Bajo agitación se incorpora en la solución dentro de una hora a 0-5° 22 partes de cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico y se mantiene el pH de la mezcla reaccional mediante adición de solución de carbonato sódico a 6 - 6,5. Después de terminada la condensación el producto intermedio es precipitado mediante cloruro sódico, separado por filtración y disuelto en 400 partes de agua. Se diazota el producto intermedio de modo que se mezcla la solución sucesivamente con 25 partes de ácido clorhídrico al 30% y con 6,9 partes de nitrito sódico, a 0-5°. El compuesto de diazonio es copulado con una solución de 23,9 partes de ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico en 200 partes de agua a un pH de la mezcla de 4-4,5. Una vez terminada la copulación, es segregado el nuevo colorante de fórmula



14-255548



con cloruro sódico, separado por filtración y secado al vacío a 20-25°. Representa un polvo oscuro que se disuelve en agua y en ácido sulfúrico concentrado, dando color rojo.

Para la producción de tinturas celulósicas sólidas se procede de la manera siguiente:

5.

Algodón es fulardeado con una solución al 1% del nuevo colorante a 20° con adición de 5 g de carbonato sódico por litro, siendo enrollado y expuesto durante dos horas a un calor de 95°. Después del enjuagado se enjabona hirviendo durante 30 minutos, a cuyo efecto sólo sangra poco colorante. Se obtiene una tintura roja, sólida a la luz y a la ebullición en agua.

10.

Colorantes con propiedades parecidas son obtenidos, si se acila los ácidos diaminobencen-sulfónicos relacionados en la siguiente Tabla 2, con cloruro de ácido 2,6-dicloro-pirimidin-4-carboxílico bajo las condiciones antes descritas, diazotando el producto de condensación y copulándolo con una cantidad equivalente de los componentes de copulación relacionados en la columna 3, a los valores pH indicados en la columna 4.

15.

T A B L A 2.

Nº	Diaminocompues- to	Componente de copu- lación	pH de la copula- ción	Tono de co- lor sobre algodón
1	ácido 1,3-dia- minobencen-4- -sulfónico	ácido 1-benzoilami- no-8-hidroxinafta- lin-3,6-disulfónico	7 - 8	rojo
2	"	ácido 1-acetilamino- -8-hidroxinaftalin- -3,6-disulfónico	7 - 8	rojo
3	"	1-(2'-cloro-5'-sul- fofenil)-3-metil-5- -pirazolona	6 - 7	amarillo
4	"	ácido 1-naftil-(2')- -3-metil-5-pirazo- lon-5',7'-disulfó- nico	6 - 7	"

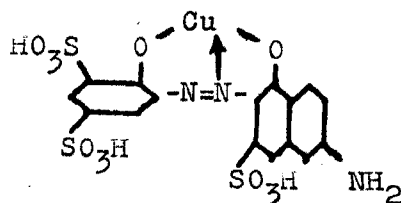
255548



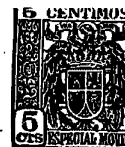
5	ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico	1-(2',5'-disulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	4 - 5	amarillo
6	"	1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-iminopirazol	4 - 5	"
7	"	ácido 1-naftil-(2')-3-metil-5-pirazolona-4',8'-disulfónico	4 - 5	"
8	"	ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico	4 - 5	anaranjado
9	"	ácido 2-aminonaftalin-3,6-disulfónico	4 - 5	"
10	"	ácido 2-N-metilamino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico	4 - 5	rojo azulado
11	"	ácido 1-(4')-(2',6'-dicloropirimidoilamino)-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	7 - 8	rojo
12	"	ácido 2-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	8 - 8,5	escarlata
13	"	ácido 2-hidroxi-naftalin-6,8-disulfónico	8 - 8,5	anaranjado
14	ácido 1,4-diaminobencen-3-sulfónico	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico	4 - 4,5	rojo
15	"	ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico	4 - 4,5	anaranjado
16	"	ácido 2-aminonaftalin-3,6-disulfónico	4 - 4,5	"
17	"	ácido 2-acetilamino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico	6 - 7	escarlata
18	"	ácido 1-acetilamino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico	6 - 7	rojo

E J E M P L O 3.

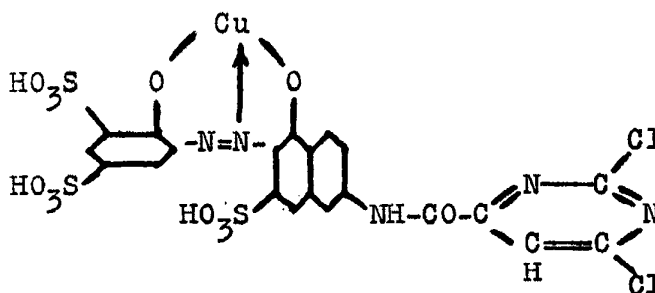
58 partes del colorante aminomonoazoico de fórmula



16- 255548



(obtenido mediante 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 aminomonoazocolorante obtenido con un medio que desprende cobre) son neutralizadas mediante disolución con carbonato sódico en 1200 partes de agua. En esta solución se introduce a gotas dentro de una hora a 10-15° bajo agitación 22 partes de cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico y simultáneamente una solución acuosa de carbonato sódico de tal modo que la mezcla reaccional presente siempre reacción ligeramente ácida. Tan luego que ya no se puede comprobar ningún colorante aminomonoazoico, es segregado el nuevo colorante de fórmula



mediante adición de cloruro sódico, separado por filtración y secado al vacío a 20-25°. El polvo oscuro se disuelve en agua y ácido sulfúrico concentrado, dando color rojorrubí.

Si se utiliza en el ejemplo anterior, en vez de 22 partes de cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico, 35,5 partes de bromuro de ácido 2,6-dibromopirimidin-4-carboxílico, entonces se obtiene un colorante con propiedades similares.

Para la producción de tinturas sólidas a humedad se fulardea algodón con una solución de colorante acuosa al 2% que contiene aun 20% de urea y 1% de bicarbonato sódico, a 20°, se exprime, se seca y se fija a continuación durante 2 minutos

255548



a 140-160°, se enjuaga y seguidamente se enjabona hirviendo durante 30 minutos. El tono de color y la intensidad de color de la tintura son cambiados solamente poco por el enjabonado. Se obtiene una fuerte tintura rojorrubí sólida a luz y ebullición.

5.

Colorantes con propiedades similares son obtenidos, utilizando en lugar del aminomonoazocolorante anterior partes correspondientes del compuesto metálico complejo de los colorantes aminoazoicos relacionados en la siguiente Tabla 3.

10.

Los aminoazocolorantes relacionados en la Tabla 3 son obtenidos, diazotando los o-amino-hidroxiarilcompuestos relacionados con nitrito sódico en solución de acidez mineral y copulando el diazocompuesto con la correspondiente cantidad de los componentes de copulación citados en medio alcalino de

15.

piridina-sosa, o medio amoniacal de piridina. Los colorantes amino-o,o'-dihidroxiazoicos obtenidos son metalizados de modo conocido con un medio usual que desprende metal pesado.

T A B L A 3.

Nº	Colorante aminoazoico	Metal pesado en enlace complejo	Tono de color sobre algodón
1	Ácido 1-amino-2-hidroxibencen-5-sulfónico → ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico	Cu	rubí
2	ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico	Cu	violeta
3	id.	Cr	gris que tira a verde
4	ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-4-sulfónico	Co	negro que tira a rojo

-18- 200048



5	1-amino-2-hidroxibencen-5-metilsulfona → ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6- -disulfónico	Cu	violeta
6	id.	Co	gris
7	id.	Cr	negro que tira a verde
8	ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico → 1-amino-2-hidroxi-5-metilbenceno → ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin- -4,6-disulfónico	Cu	azul
9	id.	Co	gris
10	id.	Cr	negro que tira a verde
11	ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sulfónico → 1-hidroxi-2-acetilaminobenceno saponificado → ácido 1-amino- -8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico	Cu	azul marino
12	id.	Co	gris
13	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-4-sulfónico ← ácido 2,6-diamino-1-hidroxibencen-4-sulfónico → 1,3-dihidroxibenceno	Co	negro
14	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6- -disulfónico ← ácido 2,6-diamino- -1-hidroxibencen-4-sulfónico → 2- -hidroxinaftalina	Co	negro
15	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-4- -sulfónico ← ácido 2,6-diamino- -1-hidroxibencen-4-sulfónico → 3-metilpirazolona-(5)	Co	negro

E J E M P L O 4.

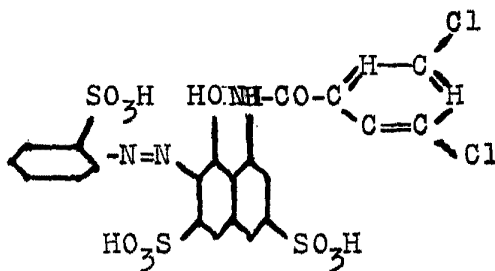
- 31,9 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-  
-disulfónico son disueltas en 200 partes de agua con carbonato  
sódico a un pH de 5,5 - 6,0. A ello se añade a gotas a
5. 0 - 5° dentro de una hora bajo agitación 22 partes de cloruro  
de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico, manteniendo  
el pH de la mezcla reaccional mediante lenta adición a gotas  
de solución de carbonato sódico a 5,5 - 6,0. Después de que  
ya no se pueda comprobar grupos amino diazotables, el produc-  
to reaccional es precipitado con cloruro sódico, separado por
- 10.

255548



filtración y disuelto a 0 - 5° en 300 partes de agua. Esta solución es mezclada con 15 partes de bicarbonato sódico, dejando afluir entonces dentro de 30 minutos una solución neutra, al congo de 17,3 partes de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico diazotado. Tan luego que la copulación esté terminada, el nuevo colorante segregado de fórmula

5.



es separado por filtración, lavado con solución de cloruro sódico y secado al vacío a 20-25°. Representa un polvo oscuro y se disuelve en agua, dando color rojo, con rojo azulado en ácido sulfúrico concentrado.

10.

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

15.

Si se emplea en el ejemplo anterior, en vez del producto de condensación del ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico y cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico, una cantidad correspondiente de los componentes de copulación indicados en la siguiente Tabla 4 y, en lugar del ácido 1-aminobencen-2-sulfónico, una cantidad correspondiente de los componentes diazoicos en ella relacionados, procediendo por lo demás como se describe en el ejemplo, entonces se obtiene colorantes con propiedades similares.

20.

25.



-20- 255548

T A B L A 4

Nº	Compuesto de diazonio a base de:	Componente de copulación	Matiz sobre el algodón
1	ácido 1-aminobencen-2-sulfónico	ácido 1-(3'-(2'',6''-dicloropirimidil-(4'')-carbonilamino)-benzoilamino)-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	rojo
2	ácido 1-amino-4-metilbencen-2-sulfónico	ácido 1-(2',6'-dicloropirimidil-(4')-carbonilamino)-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	rojo
3	ácido 1-amino-3-acetilaminobencen-4-sulfónico	id.	rojo
4	ácido 1-amino-3-benzoilaminobencen-4-sulfónico	id.	rojo
5	ácido 1-amino-3-acetilaminobencen-4-sulfónico	ácido 2-(2',6'-dicloropirimidil-(4')-carbonilamino)-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico	anaranjado
6	ácido 1-amino-4-acetilaminobencen-3-sulfónico	id.	escarlata
7	ácido 1-aminobencen-2-sulfónico	ácido 1-(2',6'-dicloropirimidil-(4')-carbonilamino)-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico	anaranjado

E J E M P L O 5.

- 10 partes de ftalocianina de cobre son calentadas en 70 partes de ácido clorosulfónico durante 4 horas a 140-142°. Después del enfriamiento la solución es vertida sobre una mezcla de hielo y sal común y la suspensión formada es separada por filtración. El precipitado es lavado con solución de cloruro sódico al 10% hasta que el filtrado ya no hace virar a azul el papel rojo al congo. La torta de compresión es suspendida en 100 partes de agua y 100 partes de hielo y la mezcla es ajustada con lejía de sosa diluída a un pH de 7. A ello se

255548



- deja afluir la solución de 13,8 partes de ácido 4,4'-diamino-  
-difeníl-2,2'-disulfónico en 100 partes de agua y 20 partes  
en volumen de lejía de sosa 2-n. Con 50 partes en volumen de  
solución de carbonato sódico el pH es mantenido constante a
5. 8,4 - 8,5. Después de una agitación de 20 horas el colorante  
es precipitado con cloruro sódico y ácido clorhídrico y sepa-  
rado por filtración. La torta de filtración es disuelta a un  
pH de 5 - 5,3 en 400 partes de agua con lejía de sosa. A esta  
solución se añade a gotas bajo agitación dentro de 30 minutos
10. 11 partes de cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxí-  
lico, a cuyo efecto el pH de la mezcla es mantenido mediante  
adición de solución de carbonato sódico diluída entre 5 y 6,5.  
Si ya no se pueden comprobar grupos amino, el colorante es pre-  
cipitado mediante sal y secado al vacío a 20-25°. Representa
15. un polvo azul oscuro soluble en agua.
- Si se utiliza en el ejemplo anterior, en lugar de 11  
partes de cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico,  
18 partes de bromuro de ácido 2,6-dibromopirimidin-4-carboxí-  
lico, entonces se obtiene un colorante con propiedades simila-  
res.
20. Si se impregna algodón con una solución acuosa del co-  
lorante según las indicaciones en el ejemplo 3, en presencia  
de bicarbonato sódico y urea, exprimiendo y calentando durante  
2 minutos a 140-150°, entonces se obtiene después del enjabona-  
do una pura tintura azul. El material teñido es muy bien sóli-  
do a humedad y luz.
25. Coloraciones que tiran algo más a verde son obtenidas,  
si se substituye en este ejemplo el ácido 4,4'-diaminodifeníl-  
-2,2'-disulfónico por 14,8 partes de ácido 4,4'-diaminoestil-  
ben-2,2'-disulfónico.
- 30.

-22- 255548

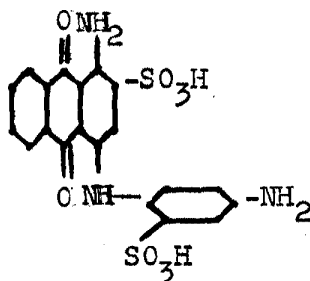


Se obtiene puras tinturas verdes, si en este ejemplo se substituye la ftalocianina de cobre por 8 partes de 4,4',4'', 4'''-tetrafenilftalocianina de cobre.

E J E M P L O 6.

5. 40,9 partes de ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-  
-antraquinon-2-sulfónico son incorporadas a 20-25° en 500 partes de Oleum al 30%. Se agita durante 24-36 horas a 20-25°; entonces la mezcla reaccional es vertida sobre hielo, el colorante segregado, de fórmula

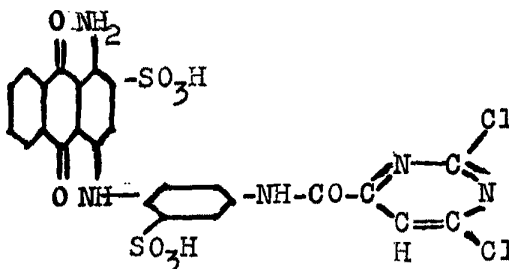
10.



es separado y secado.

- 4,9 partes de este colorante son disueltas a 20° en 70 partes de agua con carbonato sódico a un pH de 6,0 a 6,5. Entonces son adicionadas a gotas dentro de 20 minutos bajo agitación 2,2 partes de cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico, simultáneamente con una solución acuosa de carbonato sódico a 0-5° de tal manera que la solución presenta siempre un pH de 6,0 a 6,5. Después de terminada la acilación es segregado el colorante de antraquinona de fórmula

15.



con cloruro sódico, separado por filtración, lavado con solución

255548



de cloruro sódico y secado al vacío a 20-25°. El colorante re-  
presenta un polvo azul que se disuelve en agua, dando color  
azul, violeta turbio en ácido sulfúrico concentrado.

5. Si se utiliza en el ejemplo anterior, en lugar de 2,2 partes de cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico, 3,6 partes de bromuro de ácido 2,6-dibromopiridin-4-carboxílico, entonces se obtiene un colorante con propiedades similares.

10. Según el siguiente método tintoreo el nuevo colorante produce tinturas celulósicas sólidas:

15. En un baño tintóreo son disueltas 2 partes del colorante obtenido según el ejemplo anterior, en 4000 partes de agua a 20°, mezclando la solución con 2,5 partes de fosfato trisódico. Se introduce 100 partes de algodón y se calienta dentro de 30 minutos a 40-45° bajo adición por porciones de cloruro sódico hasta que el contenido alcance 50 g por litro. El material tintóreo es tratado durante 60 minutos a esta temperatura, seguidamente enjuagado y enjabonado hirviendo durante 30 minutos, a cuyo efecto la solución jabonosa es teñida sólo muy poco. Se obtiene una tintura azul, sólida a luz, lavado y ebullición.
- 20.

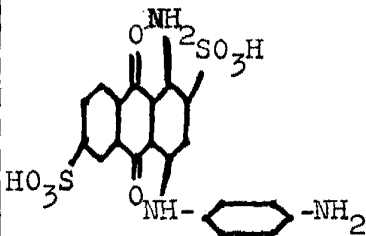
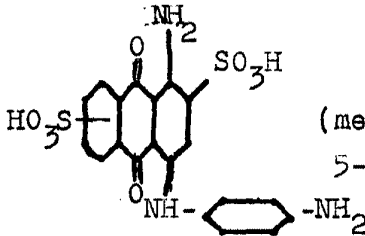
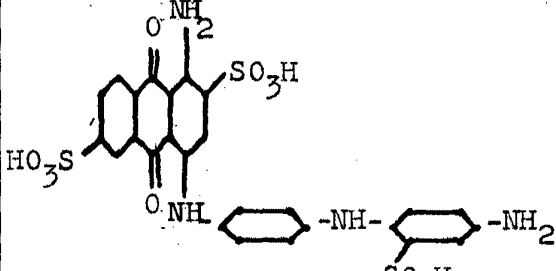
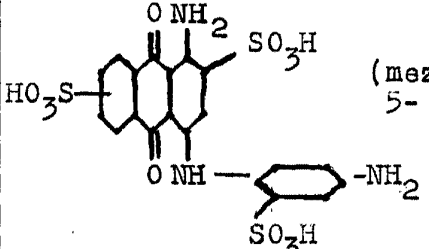
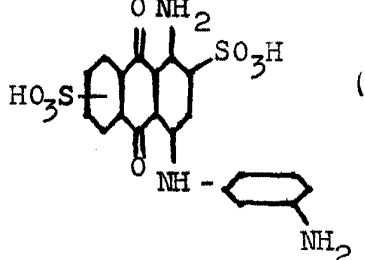
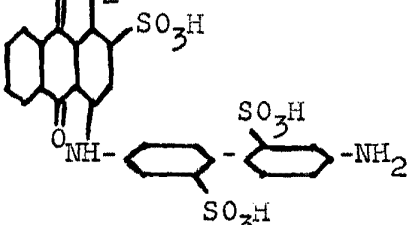
Se obtiene colorantes similares, si en el ejemplo anterior son utilizadas partes correspondientes de los colorantes de antraquinona relacionados en la siguiente Tabla 6.

200048



-24-

TABLA 6

Nº	Colorante de antraquinona	Tono de color sobre algodón
1		azul
2	 <p>(mezcla a base de 5- y 8-SO<sub>3</sub>H)</p>	azul
3		gris que tira a azul
4	 <p>(mezcla a base de 5- y 8-SO<sub>3</sub>H)</p>	azul
5	 <p>(mezcla a base de 5- y 8-SO<sub>3</sub>H)</p>	azul
6		azul



255548

NOTA

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad suiza Nº 69 202 del 6 de Febrero de 1959:

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes orgánicos que contienen grupos ácidos hidrosolubilizadores que forman sales, y por lo menos un grupo amino primario o secundario, acilable, un halogenuro de ácido carboxílico que contiene un heteroanillo de carácter aromático que contiene nitrógeno que está substituído en por lo menos un átomo de carbono de anillo, vecino a un nitrógeno de anillo terciario, por un substituyente lábil, hasta la acilación completa del grupo amino primario o secundario acilable.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como variante de realización se utiliza para la constitución de los colorantes reactivos, aptos para reaccionar, componentes que juntamente contienen por lo menos un grupo amino primario o secundario, acilado por el radical de un ácido carboxílico, a cuyo efecto el radical de este ácido carboxílico
15. contiene un heteroanillo de carácter aromático que contiene nitrógeno que está substituído en por lo menos un átomo de carbono del anillo vecino a un nitrógeno de anillo terciario por un substituyente lábil, y a cuyo efecto se selecciona los componentes de tal manera que los colorantes contienen grupos ácidos
20. hidrosolubilizadores que forman sales.
- 25.



-26- 255548

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de derivados de ácidos halogenopirimidin-monocarboxílicos.
  4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el empleo de derivados del ácido 2,6-dihalogenopirimidin-4-carboxílico.
  5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3 y 4, caracterizado por el empleo de aminoazocolorantes sulfonados.
  10. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3 y 4, caracterizado por el empleo de colorantes de antraquinona sulfonados que contienen grupos aminofenilo acilables.
  15. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3 y 4 caracterizado por el empleo de colorantes de ftalocianina que contienen grupos amino acilables.
  20. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 2, 3 y 4, caracterizado por el empleo de diazo- y azocomponentes que juntamente contienen por lo menos un grupo acilamino, cuyo radical acilo contiene un heterociclo de carácter aromático que contiene nitrógeno con por lo menos un sustituyente lábil en un átomo de carbono del anillo vecino a un nitrógeno de anillo terciario.
  25. 9. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 26 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 de Febrero de 1960.

J. R. GEIGY A.G.

p. a. J. R. GEIGY A.G. ALBA