

CASE 1353<sup>+</sup>



262432

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).

-----:oOo:-----

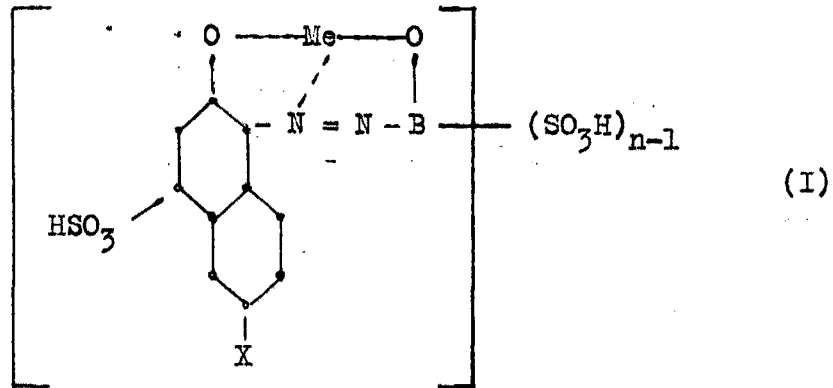
MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a azocolorantes que contienen metal que pueden ser fijados en las fibras celulósicas, a procedimientos para su preparación, a su empleo para la producción de tinturas sólidas, y al material sólidamente teñido con su ayuda.

5

Se ha encontrado que colorantes que contienen metal que corresponden a la fórmula general I

262432



se distinguen por tonos de color relativamente puros de las tinturas celulósicas producidas con los mismos.

En esta fórmula significa

X un grupo amido, cuyo radical orgánico contiene por lo menos un substituyente lábil que reacciona con álcalis bajo arrastre del par de electrones de enlace. El radical orgánico del grupo amido contiene, preferentemente, por lo menos un grupo de halogenuro de carbimida cíclico -  $\begin{matrix} \text{N} \\ \text{C} \\ \text{Hal} \end{matrix}$  en el que "Hal" significa cloro o bromo; consiste, por lo tanto, preferentemente en un anillo de azina de carácter aromático con por lo menos 2 átomos de N del anillo terciarios que contiene en estos átomos de C de anillo vecinos por lo menos un halógeno lábil de los números atómicos 17 a 35, o en un radical carbacilo que contiene un anillo de azina halogenado de esta naturaleza, por ejemplo en un radical 2,6-dicloro- ó dibromopirimidil-4-carbonilo, o en un radical m- ó p-halogenoazinilamino-benzoílo. También los radicales de ácido de ácidos grasos de halógeno inferiores son componentes apropiados del grupo amido X, particularmente los radicales de ácidos grasos beta-halógenos, por ejemplo el radical beta-cloro- ó -bromopropionilo

5

10

15

20



262432

y particularmente beta-cloro ó -bromocrotonilo. También radicales de ácidos que contienen un substituyente beta-halógeno-alkilamido de ácido sulfónico, o beta-hidroxi-alkilsulfonilo sulfatado, por ejemplo radicales benzoilo así substituídos, constituyen en colorantes según la invención el radical orgánico del grupo amido X.

5

B significa un radical 1-oxi-2-naftilo substituído en posición 8; particularmente un radical 1-oxi-2-naftilo substituído en posición 8 por grupos nucleófilos, como grupos hidroxilo, alcoxi inferiores, acilamino y amino inferiores y aún sulfados, o bien un radical 1-oxi-2-naftilo sulfado en posición 8 y entonces eventualmente aún sulfado ulteriormente, aunque en primera línea el radical 1-oxi-8-amino-5,7-disulfo-2-naftilo.

10

15

Me significa un metal pesado del número ordinal 24 - 29, en primera línea cobre, o luego preferentemente cromo o cobalto, a cuyo efecto los 2 metales citados en último lugar pueden contener aún formadores de complejo sin teñir o teñidos en enlace coordinativo, por ejemplo radicales de ácidos alfa- ó beta-hidroxicarboxílicos orgánicos, como radicales de ácido láctico, ácido tartárico, ácido salicílico, ácidos salicílicos sulfonil- y sulfamido-substituídos de colorantes o,o'-dihidroxi-azoicos que son idénticos al azocolorante según la definición, o distintos del mismo, de colorantes o-hidroxi-o'-aminoazoicos, o de o-hidroxi-o'-carboxiazoicos.

25

n significa un índice positivo de número entero de 1 a 4. Colorantes que contienen metal, según la invención, entonces se distinguen por tonos de color singularmente puros

30

262432



si B significa el radical 1-oxi-8-amino-5,7-disulfo-2-naftilo preferido, y Me cobre. Estos colorantes que contienen cobre, por lo tanto constituyen un objeto de invención preferido. Los colorantes que contienen metal según la invención que contienen un grupo trihalógenopirimidilamino según la definición, además, se distinguen no sólo por su buena aptitud para fijarse en las fibras celulósicas, lo cual permite la producción de tonos de color relativamente intensos, sino asimismo por la solidez relativamente muy buena de los baños tintóreos y pastas de estampación preparados a base de los mismos, y forman por esta razón igualmente un objeto de invención preferido.

Colorantes según la invención son obtenidos con arreglo a dos procedimientos diferentes. El primero consiste en transponer colorantes que contienen metal de fórmula general I en la que X significa un grupo amino acilable o un sustituyente que contiene un grupo amino acilable, por ejemplo un grupo m- ó p-aminobenzoilamido, y Me y n lo antes indicado, con medios de acilación apropiados y bajo tales condiciones que el colorante después de que se haya efectuado la transposición contiene aún un sustituyente que reacciona fácilmente con álcalis con arrastre del par de electrones de enlace, preferiblemente un átomo de halógeno lábil de los números atómicos 17 a 35. Como medios de acilación apropiados entran en consideración en primera línea cloruros de imida cíclicos que contienen repetidas veces la agrupación atómica reaccionable  $\begin{array}{l} \text{-N=C} \\ \quad \diagdown \\ \quad \text{Cl} \end{array}$ , particularmente compuestos de halógenoazina de carácter aromático que contienen por lo menos 2 átomos N de anillo terciarios y en estos átomos de C de anillo vecinos por lo menos dos átomos de halógeno lábiles de los números atómicos 17 a 35, es decir, por ejemplo 2,4,6-tricloro- ó -tribromo-1,3,5-triazina, 2-alcoxi, ó 2-alkil-, ó 2-fenil-, ó 2-amino-, ó 2-alkilamino-, ó 2-fenilamino- ó 2-sulfofenilamino-, ó 2-ureído-



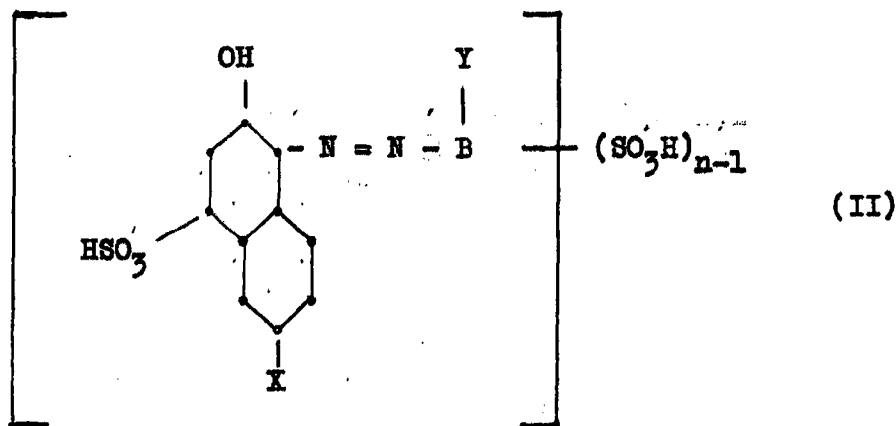
5 ó 2-guanidino-4,6-dicloro- ó -dibromo-1,3,5-triazinas, 2,4- ó  
4,6-dicloro- ó -dibromopirimidinas que contienen en las posi-  
ciones remanentes substituyentes ulteriores, particularmente  
átomos de halógeno ulteriores, o grupos negativos como grupos  
nitro, acilo, ciano, o bien asimismo solamente grupos alkilo,  
o fenilo; además cloruro o bromuro de cianógeno tetrámero. Se  
puede utilizar, asimismo, halogenuros de beta-halógeno-alcanoi-  
lo y, particularmente, de beta-halógeno-alquenoílo con halóge-  
nos de los números atómicos 17 - 35, entre ellos particularmen-  
10 te cloruro o bromuro de ácido beta-cloro- ó beta-bromo-crotó-  
nico, además cloruro de m-(beta-cloroetilsulfamil)-benzoílo, o  
cloruro de m-(beta-bromoetilsulfamil)-benzoílo. Al efecto se  
debe seleccionar las condiciones de transposición de tal mane-  
ra que no se produzca ninguna substitución prematura de grupos  
15 lábiles, ni a consecuencia del pH excesivamente alto del medio  
reaccional, ni a consecuencia de temperatura demasiado alta.  
Por esta razón se opera con las soluciones acuosas de las sales  
alcalinas de colorantes que contienen metal a temperaturas y  
valores pH lo más bajos posible, eventualmente en presencia de  
20 medios neutralizadores de ácido mineral, como sales alcalinas  
de ácidos grasos inferiores, o sea a valores pH de más o menos  
2 a 8, y a temperaturas de 0 a aproximadamente 60°, según la es-  
tabilidad del medio de acilación, o bien la labilidad de los  
substituyentes aptos para la substitución en el grupo X. Los  
25 medios de acilación son utilizados en la cantidad por lo menos  
equimolecular y según las propiedades en fina dispersión, por  
ejemplo como suspensiones o emulsiones, eventualmente con ayu-  
da de disolventes orgánicos, inertes fácilmente eliminables,  
como cetonas inferiores. Se deja reaccionar el medio de acila-  
30 ción durante tanto tiempo hasta que ya no se puede comprobar  
el grupo amino a acilar, por ejemplo mediante diazotación y co-



262432

5 pulación, si se trata de un grupo amino primario, lo cual sucede preferentemente. El aislamiento y secado de los colorantes según la invención también ha de tener lugar con cuidado, por ejemplo mediante precipitación de las sales alcalinas con cloruro sódico en solución neutra hasta débilmente ácida y por secado a temperatura moderadamente aumentada y, preferiblemente, al vacío.

10 El segundo procedimiento para la preparación de colorantes según la invención consiste en hacer reaccionar con sustancias de partida de fórmula general II medios que introducen metal pesado de los números atómicos de 24 a 29.



En la fórmula general II significan

- X y n lo indicado bajo la fórmula I;
- B significa un radical 2-naftilo, substituído en posición 8 que contiene en posición 1 un substituyente Y, pudiendo estar eventualmente substituído ulteriormente, particularmente estar sulfado;
- Y significa preferentemente el grupo hidroxilo, o un substituyente fácilmente transformable en el grupo hidroxilo, o bien fácilmente substituíble por el grupo





262432

- plejos mixtos de colorantes según la invención. Lo que ha sido dicho antes con respecto a las condiciones de reacción y aislamiento a observar también vale aquí conforme al sentido. Es favorable si en los colorantes según el invento solamente X contiene substituyentes lábiles. Ello no excluye que también para la preparación de esta clase de colorantes preferida según la invención sean utilizadas sustancias de partida que contienen aún ulteriores grupos amino. Estos son acilados, ventajosamente, en cualquier fase antes de la acilación o azinilación según el invento con medios que introducen grupos reactivos, con medios de acilación ordinarios, siendo por ejemplo acetilados, tosilados, benzoilados o metilsulfonados, o luego han de ser acilables del todo bajo las condiciones reaccionales, por ejemplo debido a impedimento estérico, vg. por un grupo de ácido o-sulfónico, o mediante substitución del grupo amino, o por substitución parcial, por ejemplo con radicales aromáticos.
- Las sustancias de partida utilizadas según la invención para cuya preparación se reivindica protección, son obtenidas por ejemplo mediante copulación de ácido 1-diazo-2-hidroxi-6-nitronaftalin-4-sulfónico en medio alcalino con 1-hidroxi-naftalincompuestos que copulan en posición orto con respecto al grupo hidroxilo y substituídos en posición 8, eventualmente en presencia de medios que aceleran la copulación como bases terciarias y reducción del grupo nitro a grupo amino en el azocolorante obtenido, por ejemplo con sulfuros alcalinos o amónicos, eventualmente después de la metalización, por ejemplo con medios que introducen cromo, o bajo metilación subsiguiente, por ejemplo con cobre o con medios introductores de cobalto. Los colorantes que contienen metal, entonces pueden
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



ser transformados según el método antes reseñado como primer procedimiento de preparación, en colorantes reactivos que contienen metal según la invención. Pero los colorantes también pueden ser transpuestos primero, antes de la metalización con los medios antes relacionados que introducen en el grupo amino substituyentes reactivos, y ser transformados entonces con arreglo al método reseñado antes como segundo procedimiento de preparación, en colorantes según el invento. Los colorantes exentos de metal o que contienen metal también pueden ser transpuestos eventualmente, primero, con cloruros de m- ó p-nitrobenzoílo y en el derivado de benzoílo ser reducido entonces el grupo nitro en el grupo amino, y ser procedido ulteriormente del modo antes descrito. Como componentes de copulación son utilizados en el procedimiento antes descrito, por ejemplo: 1,8-dihidroxi-naftalina, 1-hidroxi-5,8-dicloronaftalina, ácido 1-hidroxi-4-metilnaftalin-8-sulfónico, ácido 1-hidroxi-naftalin-5-sulfónico, ácido 1,8-dihidroxi-naftalin-5-mono- ó -5,7-disulfónico, ácido 1-hidroxi-8-acetilamino- ó -8-metilsulfonilamino-, ó -8-fenilamino-naftalin-5-sulfónico, ácido 1-hidroxi-8-acetilamino-3,5-disulfónico y, preferentemente, el ácido 1-hidroxi-8-aminonaftalin-5,7-disulfónico que suministra los colorantes reactivos de la invención más puros más valiosos que contienen cobre. Para la aplicación como colorantes reactivos para la impregnación y la estampación de fibras celulósicas es importante que los colorantes según la invención sean muy bien solubles en forma de sus sales alcalinas incluso en baño acuoso salino y débilmente ácido. Esta buena solubilidad ha de asegurarse por la selección de los componentes, y eso de modo que en los colorantes que con-



262432

- tienen cobre de la proporción 1 metal a 1 colorante básico estén presentes por lo menos 2 y, preferiblemente 3 o 4 grupos de ácido sulfónico que pueden encontrarse en el componente diazoico o de copulación, pero asimismo en el sustituyente Z; entonces por ejemplo en forma de grupos 6-halógeno-4-sulfofenilamino-1,3,5-triazinil(2)-amino. En los colorantes que contienen cobalto de la proporción 2 colorantes básicos a 1 metal, a menudo son suficientes en total 2 a 4 grupos de ácido sulfónico y, finalmente, hasta en los colorantes que contienen cromo del grado de metalización 2 colorante básico a 1 cromo en total 2 a 4 grupos de ácido sulfónico. Con los complejos mixtos que contienen cromo se está en condiciones de utilizar potestativamente mediante uso de complejos de cromo de 1:1 de monoazocolorantes más altamente sulfados como medios introductores de cromo en la transposición con sustancias de partida, utilizables según la invención también sulfados más bajamente, acaso en la transposición de los complejos de cromo de 1:1 del monoazocolorante ácido 2-diazo-1-hidroxi-naftalin-4,8-disulfónico → 2-hidroxinaftalina, o del monoazocolorante 4-cloro-2-diazo-1-hidroxibenceno → ácido 1-hidroxi-naftalin-4,8-disulfónico, con productos de reacción reducidos y acilados, o halógenoazinilados, utilizables según el invento, de la copulación de 6-nitro-2-hidroxi-1-diazonaftalin-1-hidroxi-naftalinas, por ejemplo con 1-hidroxi-5,8-dicloronaftalina.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Puesto que la energía de copulación de ácido 1-diazo-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico nitrado es limitada, se ofrecen particularmente para la preparación de complejos 1:1 que contienen cobre, según la invención, también los colorantes obtenibles mediante cuprificación hidroxiladora.



Se puede copular de modo conocido ácidos diazonaftalinsulfónicos con una posición orto libre, o ocupada por un grupo de ácido sulfónico, con respecto al grupo diazo, con ácido 2-acilamino-6-hidroxinaftalin-8-sulfónico en medio alcalino, transformar el o-hidroxiazocolorante obtenido con sales de cobre en presencia de peróxido de hidrógeno en el compuesto de cobre complejo del correspondiente colorante o,o'-dihidroxiazocico, saponificar en cualquier fase el grupo acilamino en el grupo amino y acilar o azinilar según el invento el aminoazocolorante que contiene cobre.

De modo similar se puede convertir según un procedimiento igualmente conocido ácido 6-nitro-1,2-naftoquinon-4-sulfónico, o bien las sales del mismo, por condensación con ácidos 2-naftilhidrazin-sulfónicos en los ácidos 6-nitro-2-hidroxinaftil-azonaftalinsulfónicos, o bien las sales de los mismos, reducir el grupo nitro en el amino y entonces en orden potestativo acilar, o bien acinilar el grupo amino y cuprificar de modo hidroxilador el colorante en presencia de peróxido de hidrógeno. Según deseo también se puede descuprificar en cualquier fase apropiada los colorantes así preparados, por ejemplo con ácido etilendiamintetraacético, o bien con sus sales alcalinas en solución acuosa en caliente y transponer ulteriormente el o,o'-dihidroxiazocolorante así obtenido otra vez con el medio inductor de metal deseado.

Con arreglo a los dos procedimientos antes descritos se puede preparar colorantes según la invención, o bien utilizables según la invención, que por falta de la suficiente energía de copulación no son obtenibles directamente a base de ácido 1-diazo-2-hidroxi-6-nitronaftalin-4-sulfónico, por ejemplo colorantes de fórmula general I en la que B está materializada por el radical del ácido 1-hidroxinaftalin-6,8-disulfónico (de ácido 2-diazaftalin-6,8-disulfónico).

262432



Detalles ulteriores sobre la preparación de colorantes según la invención se desprenden de los ejemplos siguientes.

5 Los colorantes que contienen metal pesado, obtenibles según los procedimientos descritos, constituyen polvos oscuros que son muy bien solubles en agua en forma de sus sales alcalinas. Se prestan para la tintura y estampación de fibras poliamídicas naturales y sintéticas, como lana, Nylón, etc. y de fibras celulósicas naturales y regeneradas, en tonos de violeta, violeta azulado, azules, de azul marino hasta negros. El material celulósico es impregnado o estampado convenientemente a baja temperatura, por ejemplo a 20 - 10 50° C con la solución de colorante eventualmente espesada, y el colorante entonces es fijado mediante tratamiento con fijadores de ácidos. Como tales entran en consideración por 15 ejemplo carbonato sódico, carbonato potásico, fosfato di- y trisódico, lejía de sosa, a temperaturas encima de 50° C también bicarbonato potásico o sódico. Si bien el tratamiento con estos medios puede tener lugar ya a temperatura ambiente 20 o a temperatura ligeramente aumentada, no obstante a menudo (ventajosamente después de un suave secado intermedio del género impregnado o estampado) es llevado a cabo con éxito más bueno a temperatura aumentada, por ejemplo a 70 - 160°. En lugar de un postratamiento alcalino, el fijador de ácido 25 puede ser añadido también ya a los baños de impregnación, o a las pastas de estampación, y ser efectuado el desarrollo de la tintura entonces mediante breve calentamiento a temperaturas de encima de 100° C a 160° C, o mediante almacenamiento prolongado a temperatura ambiente. La adición de medios 30 hidrótrofos a las tintas de estampación y a los baños de im-



262432

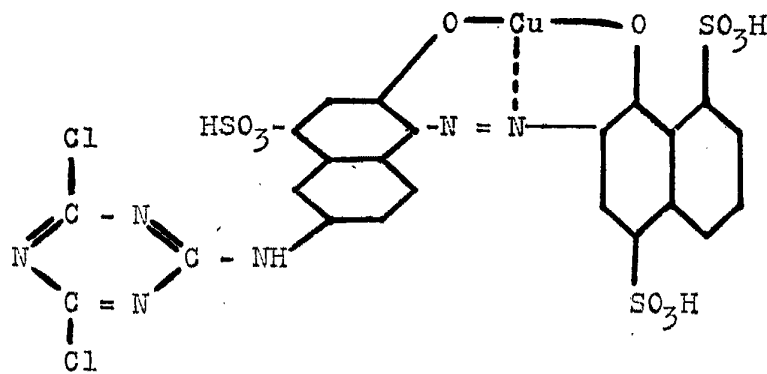
pregnación es ventajosa en este procedimiento, por ejemplo la adición de urea en cantidades de 10 a 200 g por litro de medio tintóreo.

5. Por el tratamiento con fijadores de ácidos, los nuevos colorantes son químicamente combinados en la fibra y las tinturas celulósicas producidas con ellos quedan, después del enjabonado con la finalidad de eliminación de colorante no fijado, excelentemente sólidas a la humedad y muy bien sólidas a la luz.

10. Los ejemplos siguientes sirven para dilucidar la invención. En ellos las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes, en tanto que no se observe expresamente otra cosa, son partes en peso. Las partes en peso se comportan con respecto a partes en volumen como el gramo al centímetro cúbico.

15.

E J E M P L O 1.



20. 29,5 partes de ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico son copuladas a 20 - 23° en presencia de 40 partes de carbonato sódico con la solución de la sal sódica de 30,3 partes de ácido 1-hidroxinaftalin-4,8-disulfónico en 500 partes de agua. Después de terminada la copu-



lación la solución es calentada a 90 - 95° y el grupo nitro es reducido con 43 partes de sulfuro sódico cristalizado mediante agitación durante una hora a 90 - 95°. El aminomonoazocolorante es precipitado con ácido acético, separado por filtración y disuelto en 500 partes de agua a 80 - 85°. La solución de colorante es mezclada con carbón animal y aclarada, siendo mezclada seguidamente con 30 partes de acetato sódico cristalizado y 25 partes de sulfato de cobre cristalizado y agitada durante una hora a 80 - 85°. La solución del colorante que contiene cobre es mezclada a 20 - 25° con tanto carbonato sódico que su pH es de 6,5 - 7,0.

20,0 partes de cloruro cianúrico son disueltas en 100 partes de acetona y la solución es vertida bajo agitación rápida sobre 200 partes de agua helada. A la suspensión formada se deja afluir dentro de 1 1/2 hora a 0 - 5° la solución del aminomonoazocolorante que contiene cobre, cuidando por adición simultánea de carbonato sódico de que el pH de la mezcla sea 4,0 - 4,5. Tan pronto que ya no son comprobables grupos amino libres, el producto reaccional es precipitado por adición de cloruro sódico, filtrado, y bien lavado con solución de sal común diluida. El colorante que contiene cobre, secado al vacío a 20 - 25°, representa un polvo negro que se disuelve en agua, dando color azul.

Si algodón es fulardeado a 20° con una solución al 1% del nuevo colorante bajo adición de 15 g de carbonato sódico por litro de baño, arrollado y dejado reposar durante 2 horas a temperatura ambiente, seguidamente enjuagado, y enjabonado hirviendo durante 30 minutos; entonces se obtiene una tintura azul que tira a rojo, bien sólida a la luz y muy bien sólida al lavado.

262432



Colorantes con propiedades similares son obtenidos, si se reemplaza en el ejemplo anterior el ácido 1-hidroxinaftalin-4,8-disulfónico por partes iguales de ácido 1-hidroxinaftalin-5,8-disulfónico, ó ácido 1-hidroxinaftalin-6,8-disulfónico.

5

Colorantes que contienen cobre con propiedades similares son obtenidos también si en los ejemplos anteriores el cloruro cianúrico es reemplazado por la cantidad equivalente de uno de los medios de acilación relacionados en la Tabla I y si se tiñe los nuevos colorantes según uno de los métodos de aplicación reseñados en los ejemplos siguientes, entonces se obtiene tinturas de solidez similares.

10

Tabla I

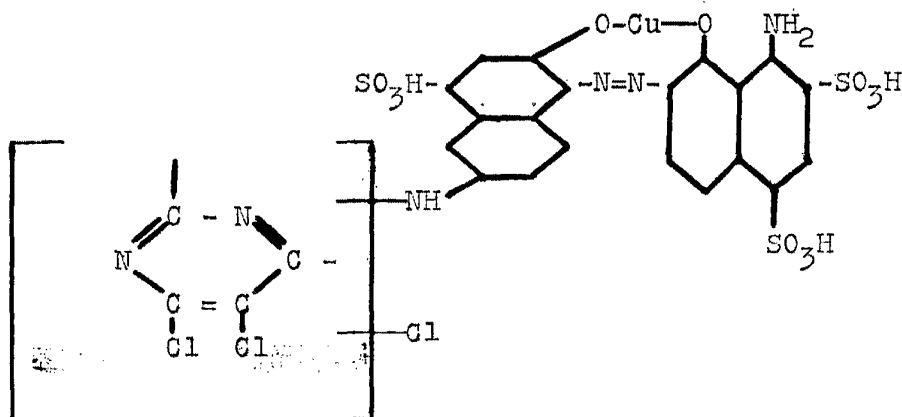
No.	Medio de acilación	Transposición a		Tono de color de la tintura celulósica
		pH	temperatura	
1	2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	40-45°	azul que tira a rojo
2	2,4,5,6-tetracloropirimidina	6,0-6,5	40-45°	id.
3	5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	30-35°	id.
4	5-metil-2,4,6-tricloropirimidina	7,0-7,5	80-85°	id.
5	2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35°	id.
6	2-ureído-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35°	id.
7	2-fenilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45°	id.
8	2-(2'-sulfofenilamino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45°	id.

262432



Nº	Medio de acilación	Transposición a		Tono de color de la tintura celulósica
		pH	temperatura	
9	2-(2'-cloro-5'-sulfofenilamino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45°	azul que tira a rojo
10	2-metoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35°	id.
11	cloruro de beta-clopropionilo	6,5-7,0	30-35°	id.
12	cloruro de ácido beta-clorocrotónico	6,5-7,0	30-35°	id.
13	bromuro de ácido beta-bromocrotónico	6,5-7,0	30-35°	id.
14	cloruro de ácido beta-cloroacrílico	6,5-7,0	30-35°	id.
15	cloruro de m-(beta-cloroetilsulfamil)-benzoílo	6,5-7,0	30-35°	id.
16	cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico	6,5-7,0	30-35°	id.
17	anhídrido cloromaleico	6,5-7,0	30-35°	id.
18	2-hidroxi-etilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45°	id.
19	bromuro cianúrico	2,5-3,0	0-5°	id.
20	tribromopirimidina	6,0-6,5	40-45°	id.
21	cloruro de beta-bromopropionilo	6,5-7,0	30-35°	id.

EJEMPLO 2.





262432

29,5 partes de ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-  
-4-sulfónico son copuladas a 20 - 25° en presencia de 40 par-  
tes de carbonato sódico con 31,9 partes de ácido 1-amino-8-  
-hidroxinaftalin-2,4-disulfónico. Una vez terminada la co-  
5 pulación la solución es calentada a 90 - 95°, mezclada con  
43 partes de sulfuro sódico cristalizado y agitada durante  
60 minutos a esta temperatura. El aminomonoazocolorante  
formado es precipitado a temperatura ambiente mediante ácido  
mineral y cloruro sódico, filtrado, lavado con solución de  
10 sal común que presenta acidez mineral, otra vez disuelta ba-  
jo adición de acetato sódico a 40 - 45° en 200 partes de agua  
y la solución es mezclada con carbón animal y aclarada. En-  
tonces se adiciona 25 partes de sulfato de cobre cristaliza-  
do, disueltas en 100 partes de agua y agitadas durante 1 hora  
15 a 40 - 45°. A continuación es ajustado el pH de la solución  
con carbonato sódico a 6,0 - 6,5. Entonces son espolvoreadas  
dentro de 3 horas a 40 - 45° 21,8 partes de 2,4,5,6-tetracloro-  
pirimidina, manteniendo el pH de la mezcla mediante paula-  
tina adición de carbonato sódico a 6,0 - 6,5. Tan pronto que  
20 ya no son comprobables grupos amino libres, el nuevo coloran-  
te que representa una mezcla de isómeros del 2,5,6-tricloro-  
-pirimidinil-(4)-amino- y del 4,5,6-tricloro-pirimidinil-(2)-  
-amino-azocolorante, es precipitado por adición de 20% en vo-  
lumen de cloruro sódico y 10% en volumen de cloruro potásico,  
25 filtrado y secado al vacío a 40 - 45°. El colorante que con-  
tiene cobre representa un polvo negro que se disuelve en agua,  
dando color azul.

Si algodón es fulardeado con una solución al 2% de  
este colorante, la cual aún contiene 5% de urea y 1% de car-  
30 bonato sódico, a 50°, luego secado a 80°, seguidamente vapo-

262432



rizado durante 5 - 10 minutos a 100 - 110°, y enjabonado hirviendo, entonces se obtiene una tintura de un intenso azul pu-ro que es bien sólida a la luz y eminentemente sólida al lavado.

5 Se obtiene colorantes similares, si en el ejemplo anterior es utilizada en lugar de la 2,4,5,6-tetracloropirimidina la cantidad equimolecular de uno de los medios de acilación relacionados en la tabla siguiente, o si en vez del ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-2,4-disulfónico se co-  
10 pula la cantidad equimolecular de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-2-sulfónico, o ácido 1-fenilamino-8-hidroxi-naftalin-2,4-disulfónico.

Tabla 2

Nº.	Medio de acilación	Transposición a		Tono de color de la tintura celulósica
		pH	temperatura	
1	2-4-6-tricloropirimidina	6,0-6,5	40-45°	azul
2	5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	30-35°	id.
3	5-metil-2,4,6-tricloropirimidina	7,0-7,5	80-85°	id.
4	2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35°	id.
5	2-ureido-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35°	id.
6	2-fenilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45°	id.
7	2-(2'-sulfofenilamino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45°	id.
8	2-(2'-metil-5'-sulfofenilamino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45°	id.

202432



Nº.	Medio de acilación	Transposición a pH	temperatura	Tono de color de la tintura celulósica
9	2-metoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	azul
10	cloruro de beta-cloropropionilo	6,5-7,0	30-35º	id.
11	cloruro de ácido beta-clorocrotónico	6,5-7,0	30-35º	id.
12	bromuro de ácido beta-bromocrotónico	6,5-7,0	30-35º	id.
13	cloruro de ácido beta-cloroacrílico	6,5-7,0	30-35º	id.
14	cloruro de m-(beta-cloroetilsulfamil)-benzoílo	6,5-7,0	30-35º	id.
15	cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico	6,5-7,0	30-35º	id.
16	anhídrido cloromaléico	6,5-7,0	30-35º	id.
17	cloruro cianúrico	2,5-3,0	0-5º	id.
18	bromuro cianúrico	2,5-3,0	0-5º	id.
19	tribromopirimidina	6,0-6,5	40-45º	id.
20	cloruro de beta-bromopropionilo	6,5-7,0	30-35º	id.

EJEMPLO 3

29,5 partes de ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalín-4-sulfónico son copuladas a 20 - 25º en presencia de 40 partes de carbonato sódico con 31,9 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalín-2,4-disulfónico. Después de terminada la copulación la solución es calentada a 90 - 95º, mezclada con 43 partes de sulfuro sódico cristalizado y agitada durante 60

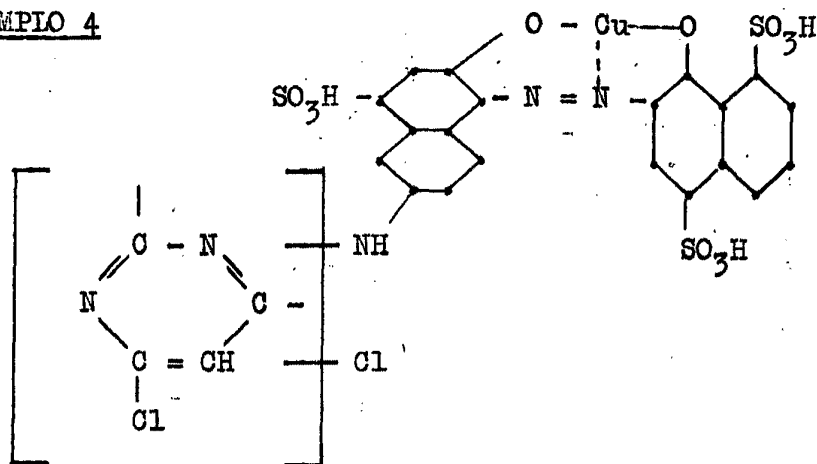
262432



minutos a esta temperatura. El aminomonoazocolorante formado es precipitado a temperatura ambiente mediante ácido mineral y cloruro sódico, filtrado, lavado con solución de sal común que presenta acidez mineral, disuelto bajo adición de carbonato sódico a 40 - 45° a neutralidad en 200 partes de agua y la solución es mezclada con carbón animal y aclarada. Entonces se espolvorea dentro de 3 horas a 40 - 45° 21,8 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina, a cuyo efecto el pH de la mezcla es mantenido mediante paulatina adición de carbonato sódico a 6,0 - 6,5. Tan pronto que ya no son comprobables grupos amino libres, el nuevo colorante es precipitado por adición de cloruro sódico, filtrado y otra vez disuelto en 200 partes de agua de 40°. Entonces son adicionadas 30 partes de acetato sódico y 25 partes de sulfato de cobre cristalizado, disueltas en 100 partes de agua, y agitadas durante 1 hora a 40 - 45°. El colorante metalizado es precipitado por cloruro sódico y cloruro potásico, filtrado y secado al vacío a 60 - 80°. Es idéntico al colorante obtenido según el ejemplo 2.

20

EJEMPLO 4



23,9 partes de ácido 2-amino-6-hidroxinaftalin-8-sulfónico son disueltas a neutralidad en 250 partes de agua median-

262432



te carbonato sódico. Se añade a gotas a la solución dentro de dos horas a 40 - 45° 20,0 partes de 2,4,6-tricloropirimidina, simultáneamente con una solución de carbonato sódico acuosa, de tal manera que la mezcla reaccional quede continuamente neutra. Tan pronto que ya no se puede comprobar grupos amino libres, el producto reaccional es precipitado con sal común, filtrado y lavado con solución de cloruro sódico diluída. El material de filtración entonces es incorporado dentro de 15 minutos en una suspensión neutralizada con carbonato sódico y mezclado con 20 partes de bicarbonato sódico, del diazocompuesto de 30,0 partes de ácido 2-amino-naftalin-4,8-disulfónico que ha sido preparado de modo usual. Tan pronto que quede terminada la copulación la mezcla reaccional es ajustada mediante ácido acético diluído al pH 5,0, mezclada con 50 partes de acetato sódico cristalizado y una solución de 28,0 partes de sulfato de cobre (5 H<sub>2</sub>O) en 100 partes de agua. Entonces se añade a gotas dentro de una hora a 20 - 25° 180 partes de peróxido de hidrógeno al 5% y se agita durante 20 horas a 20 - 25°. Al cabo de este tiempo ha desaparecido el colorante no cuprificado. El nuevo colorante reactivo que representa una mezcla de isómeros del 2,6-dicloro-pirimidinil-(4)-amino- y del 4,6-dicloro-pirimidinil--(2)-amino-azocolorante, es precipitado por cloruro sódico, filtrado y lavado con solución de cloruro sódico diluído. Representa un polvo negro que se disuelve en agua, dando un color azul subido.

Si se fulardea a 50° algodón con una solución al 1% de este colorante que contiene aún 20 gramos de carbonato sódico y 200 gramos de urea por litro, si se seca el género impregnado y se calienta seguidamente durante 4 minutos a 140 -



262432

160° y se enjabona hirviendo, finalmente, durante 30 minutos, entonces se obtiene una tintura homogénea, azul que tira a rojo, sólida al lavado.

5 Se llega a colorantes similares, utilizando en el ejemplo anterior en vez de las 30,3 partes de ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico la misma cantidad de ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico, o de ácido 2-aminonaftalin-6,8-disulfónico, procediendo por lo demás de modo análogo.

10 Igualmente se llega a colorantes nuevos con propiedades similares, si se utiliza en el ejemplo anterior en lugar de las 20,0 partes de 2,4,6-tricloropirimidina la cantidad equimolecular de uno de los medios de acilación, relacionados en la tabla siguiente.

Tabla 4

Nº.	Medio de acilación	Transposición a		Tono de color de la tintura celulósica
		pH	temperatura	
1	cloruro cianúrico	2,5-3,0	0-5°	azul
2	2,4,5,6-tetracloropirimidina	6,0-6,5	40-45°	id.
3	5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	30-35°	id.
4	5-metil-2,4,6-tricloropirimidina	7,0-7,5	80-85°	id.
5	2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35°	id.
6	2-ureído-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35°	id.
7	2-fenilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45°	id.
8	2-(2'-sulfofenilamino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45°	id.



262432

Nº.	Medio de acilación	Transposición a		Tono de color de la tintura celulósica
		pH	temperatura	
9	2-(2',5'-dimetilfenilamino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45º	azul
10	2-metoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	id.
11	cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico	6,5-7,0	30-35º	id.
12	cloruro de beta-cloropropionilo	6,5-7,0	30-35º	id.
13	cloruro de ácido beta-clorocrotónico	6,5-7,0	30-35º	id.
14	bromuro de ácido beta-bromocrotónico	6,5-7,0	30-35º	id.
15	cloruro de ácido beta-cloroacrilico	6,5-7,0	30-35º	id.
16	cloruro de m-(beta-cloroetil-sulfamilo)-benceno	6,5-7,0	30-35º	id.
17	anhídrido cloromaléico	6,5-7,0	30-35º	id.
18	2-hidroxietilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45º	id.

EJEMPLO 5

29,5 partes de ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico son copuladas de modo descrito en el ejemplo 1 en presencia de carbonato sódico con 30,3 partes de ácido 1-hidroxinaftalin-4,8-disulfónico, siendo seguidamente reducido en el monoazocolorante el grupo nitro, y precipitando el aminoazocolorante mediante adición de ácido acético. El

262432



colorante es otra vez disuelto a 80 - 83° en 250 partes de agua. La solución de colorante es mezclada con carbón animal y aclarada, siendo seguidamente mezclada con tanto carbonato sódico hasta que el pH de la solución es de 10 - 11.

5 Entonces son adicionadas 44,0 partes de complejo de cromo 1:1 del monoazocolorante ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina y la mezcla es agitada durante una hora a 80 - 85°. Al cabo de este tiempo se enfría la solución a 40 - 45°, se ajusta el pH de la solución con ácido acético a 6,5 - 7,0, y seguidamente se mezcla dentro de una hora con 21,8 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina. Mediante paulatina adición de carbonato sódico el pH de la mezcla es mantenido a 6,5 - 7,0. Tan pronto que ya no se puede comprobar grupos amino libres, el nuevo colorante es precipitado por adición de cloruro sódico, filtrado y secado al vacío a 40 - 45°. Representa un polvo negro que se disuelve en agua, dando color gris oscuro.

10

15

Si se fulardea a 50° algodón con una solución acuosa al 1% de este colorante que aún contiene 20 partes de carbonato sódico y 200 partes de urea por litro, secando el género impregnado, y calentando seguidamente durante 4 minutos a 140 - 160° y enjabonando hirviendo, finalmente, durante 30 minutos, entonces se obtiene una tintura homogénea gris sólida al lavado.

20

Se obtiene colorantes similares, si se reemplaza en el ejemplo anterior las 30,1 partes de ácido 1-hidroxinaftalin-4,8-disulfónico por la cantidad equivalente de ácido 1-hidroxinaftalin-8-sulfónico, ácido 1-hidroxinaftalin-5,8-disulfónico, ácido 1-hidroxinaftalin-6,8-disulfónico, ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-2-sulfónico, o el ácido 1-hidroxinaftalin-2-sulfónico.

25

30



262432

5. -8-aminonaftalin-2,4-disulfónico, o si se utiliza en lugar de las 21,8 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina la cantidad equivalente de uno de los medios de acilación relacionados en la tabla 2. Se llega igualmente a colorantes similares, si se utiliza en lugar de las 44,0 partes del complejo de cromo 1:1 del monoazocolorante ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina la cantidad equivalente de uno de los complejos de cromo 1:1 relacionados en la siguiente tabla.

10.

Tabla 5

Nº	Complejo de cromo 1:1 del monoazocolorante	Tono de color de la tintura celulósica
1	Acido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 1-hidroxinaftalina	gris
2	ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 1-hidroxinaftalina	gris
3	ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina	gris
4	ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → ácido 1-hidroxinaftalin-8-sulfónico	gris azulado
5	ácido 1-amino-2-hidroxibencen-5-sulfónico → 5,8-dicloro-1-hidroxinaftalina	gris azulado
6	5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4-amil-1-hidroxibenceno	gris que tira a rojo
7	5-cloro-1-amino-2-hidroxibenceno → 2-hidroxinaftalina	gris que tira a rojo

EJEMPLO 6.

29,5 partes de ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico son copuladas a 20 - 25° en presencia de 40 partes de carbonato sódico con la solución de la sal só-



dica de 26,0 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-2-  
-sulfónico. Después de que haya tenido lugar la copulación  
la solución es calentada a 90 - 95° y el grupo nitro es re-  
ducido a 90 - 95° mediante agitación durante una hora con  
5 43 partes de sulfuro sódico cristalizado. El aminomonoazo-  
colorante es precipitado con ácido acético, filtrado y disuel-  
to a 80 - 85° en 400 partes de agua. La solución de colo-  
rante es mezclada con carbón animal y aclarada, seguidamente  
es mezclada con 30 partes de acetato sódico cristalizado y  
10 con 12,4 partes de acetato de cobalto cristalizado y agita-  
da durante 2 horas a 80 - 85°. Seguidamente el pH de la so-  
lución es ajustado con carbonato sódico a 6,0 - 6,5. Enton-  
ces se espolvorea dentro de 3 horas a 40 - 45° 21,8 partes  
de 2,4,5,6-tetracloropirimidina, a cuyo efecto el pH de la  
15 mezcla es mantenido por simultánea adición de solución de  
carbonato sódico a 6,0 - 6,5. Tan pronto que ya no se pue-  
de comprobar grupos amino libres es precipitado el nuevo  
colorante mediante adición de 20% en volumen de cloruro só-  
dico y 10% en volumen de cloruro potásico, siendo filtrado  
20 y secado al vacío a 60 - 65°. El nuevo colorante represen-  
ta un polvo negro azulado que se disuelve en agua, dando co-  
lor azul oscuro.

Si algodón es fulardeado a 50° con una solución al  
2% de este colorante que aún contiene 20 gramos de carbonato  
25 sódico y 20 gramos de urea por litro, vaporizando el género  
impregnado durante 2 minutos a 100 - 110° y enjabonando hir-  
viendo finalmente durante 30 minutos, entonces se obtiene una  
tintura homogénea de un azul marino sólido al lavado.

Se obtiene colorantes similares, utilizando en el  
30 ejemplo anterior en lugar de la 2,4,5,6-tetracloropirimidina

202432



la cantidad equimolecular de uno de los medios de acilación relacionados en la siguiente tabla.

Tabla 6

Nº.	Medio de acilación	Transposición a		Tono de color de la tincura celulósica
		pH	temperatura	
1	2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	40-45º	azul
2	5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	30-35º	id.
3	5-metil-2,4,6-tricloropirimidina	7,0-7,5	80-85º	id.
4	2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	id.
5	2-ureído-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	id.
6	2-fenilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45º	id.
7	2-(2'-sulfofenilamino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45º	id.
8	2-(2'-metil-5'-sulfofenilamino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45º	id.
9	2-metoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	id.
10	cloruro de beta-cloropropionilo	6,5-7,0	30-35º	id.
11	cloruro de ácido beta-clorocrotónico	6,5-7,0	30-35º	id.
12	bromuro de ácido beta-bromocrotónico	6,5-7,0	30-35º	id.
13	cloruro de ácido beta-cloroacrílico	6,5-7,0	30-35º	id.
14	cloruro de m-(beta-cloroetilsulfamil)-benzoílo	6,5-7,0	30-35º	id.

262432



Nº.	Medio de acilación	Transposición a		Tono de color de la tintura celulósica
		pH	temperatura	
15	cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico	6,5-7,0	30-35º	azul
16	anhídrido cloromaleico	6,5-7,0	30-35º	id.
17	cloruro cianúrico	2,5-3,0	0-5º	id.

EJEMPLO 7

Algodón o rayón cortado es estampado según los métodos usuales con la siguiente tinta de estampación:

- 30 partes del colorante obtenido según el ejemplo 2
- 5 200 partes de urea
- 400 partes de agua
- 350 partes de alginato sódico, solución acuosa al 5%,
- 20 partes de carbonato potásico

10 1000 partes

Después del secado es vaporizado a neutralidad durante 10 - 15 minutos, o fijado durante 5 minutos a 145 - 150º, a continuación enjuagado bien y enjabonado hirviendo durante 30 minutos. La estampación pura de un subido azul presenta 15 excelentes solidez a la humedad.

El color de estampación antes descrito es bien estable.

EJEMPLO 8

2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 2  
20 son disueltas a 40º en 5000 partes de agua y seguidamente



262432

- mezcladas con 0,5 partes de un dispersante no ionogeno, por ejemplo del producto reaccional de 25 moles de óxido de etileno con 1 mol de alcohol octodecílico, o de octodecilamina, 6 partes de ácido acético y, finalmente con 0,5 partes de un compuesto de amonio policuaternario, por ejemplo del producto de condensación a base de 11,5 partes de N,N',N''-pentametildietilentriamina y 14,3 partes de éter  $\beta,\beta'$ -diclorodimetílico. En el baño tintóreo así obtenido se introduce 100 partes de lana, se calienta dentro de 30 minutos a ebullición y se tiñe durante una hora a esta temperatura. Entonces se adiciona 4 partes de amoníaco al 25%, hirviendo aún ulteriormente durante 30 minutos. A continuación es enjuagado, adicionando al efecto al último baño de enjuagado 3 partes de ácido fórmico al 85% por 100 partes de agua. Se obtiene una tintura homogénea de un azul puro de buena solidez a luz, frote, agua y lavado.
- 5.
- 10.
- 15.

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, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

20.

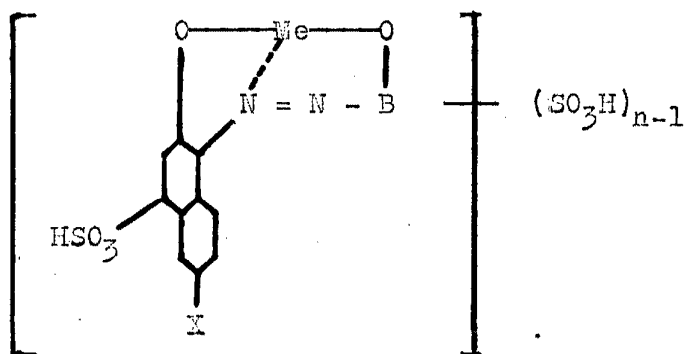


262432

NOTA

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza Nº 80 569 del 13 de noviembre de 1.959.

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



en la que significan

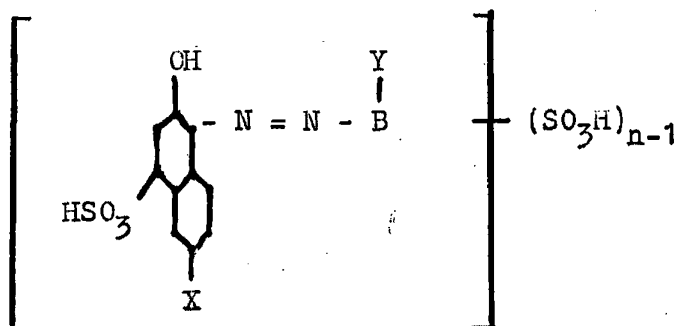
- X un grupo amido, cuyo radical orgánico contiene por lo menos un substituyente lábil que reacciona con álcalis bajo arrastre del par de electrones de enlace;
10. B un radical 1-oxi-2-naftilo, substituído en posición 8 y eventualmente substituído aun ulteriormente;
- Me un metal pesado de los números atómicos 24 a 29 que puede contener coordinados aun otros formadores de complejo; y
15. n un índice positivo de número entero de a lo sumo 4, caracterizado porque se transpone colorantes co-

- 31-262432



rrespondientes en los que X significa un grupo amino acilable, con un medio de acilación que después de efectuada la transposición con el colorante contiene aun por lo menos un grupo reaccionable.

- 5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque se transpone colorantes de fórmula general



en la que

X y n tienen el significado indicado en la reivindicación 1, significando

- 10. B un radical 2-naftilo substituído en posición 8 que contiene el substituyente Y en posición 1;
- Y el grupo hidroxilo, un substituyente fácilmente transformable en el grupo hidroxilo, o un substituyente substituíble por el grupo hidroxilo, incluso hidrógeno,

- 15. con un medio que introduce un metal pesado de los números atómicos 24 a 29 y eventualmente con un medio hidroxilador a cuyo efecto es aun eventualmente enlazado formador de complejo al metal pesado.

- 20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por el empleo de colorantes en los que B significa un radical naftilo enlazado en posición 2 con el grupo

262432



azo que en posición 1 contiene un grupo hidroxilo eventualmente metalizado y, en posición 8, un grupo de ácido sulfónico.

5. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de colorantes en los que B significa un radical naftilo sulfado enlazado en posición 2 con el grupo azo, que contiene en posición 1 un grupo hidroxilo eventualmente metalizado, y en posición 8, un substituyente nucleófilo.
10. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 4, caracterizado por el empleo de colorantes en los que B significa un radical naftilo enlazado en posición 2 con el grupo azo, que en posición 1 contiene un grupo hidroxilo eventualmente metalizado, en las posiciones 5 y 7 grupos de ácido sulfónico, y en posición 8, un grupo amino.
15. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3 a 5, caracterizado por la transposición del colorante metalizado que en posición X contiene un grupo amino acilable, con un medio de acilación, que una vez efectuada la acilación, aun contiene un substituyente que reacciona con álcalis bajo arrastre del par de electrones de enlace.
20. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el empleo de tales halogenuros de carbimida cíclicos como medios de acilación que contienen más que un átomo de halógeno lábil.
25. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado por el empleo de tales compuestos de halógeno-azina como medios de acilación que contienen en un heterociclo de seis eslabones de carácter aromático por lo menos dos átomos de nitrógeno de anillo terciarios y en estos átomos
- 30.

- 33- 262432



de carbono de anillo vecinos por lo menos 2 átomos de halógeno de los números atómicos 17 - 35.

5. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por el empleo de 2,4,5,6-tetracloropirimidina como medio de acilación.

10. 10. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por empleo de un halogenuro del ácido graso beta-halógeno como medio de acilación.

10. 11. Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por el empleo de un colorante exento de metal que contiene en el grupo X un sustituyente que con álcalis reacciona bajo arrastre del par de electrones de enlace.

15. 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por el empleo de un colorante exento de metal que como grupo X contiene un grupo amino substituído por un anillo de azina de carácter aromático, a cuyo efecto el anillo de azina contiene por lo menos 2 átomos de nitrógeno de anillo terciario y en estos átomos de carbono de anillo vecinos por lo menos un átomo de halógeno de los números atómicos 17 - 35.

20. 13. Procedimiento según las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado por el empleo de un colorante libre de metal que contiene como grupo X un grupo tricloropirimidilamino.

25. 14. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por el empleo de un colorante exento de metal que contiene como grupo X un grupo amino acilado por el radical de un ácido graso beta-halógeno.

15. 15. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos.

30. Según se describe y reivindica en la presente memo-

= 34 =



26 24 32

ria que consta de 34 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 12 de Noviembre de 1960.

J. R. GEIGY A.G.

p. a.

JAI ME IBERN MIRALLES

P.P.

tr:jpt  
R/rm.