



12 NOV 1930

12 NOV

262433

262433

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 ORGANICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos colorantes orgánicos que presentan el radical de un ácido pirimidinsulfónico, el cual contiene, unido a un átomo de carbono, por lo menos, del anillo heterocíclico, un átomo de halógeno. Este radical puede estar unido a la molécula de colorante por la agrupación $-SO_2$ del grupo sulfónico y/o por uno de los átomos de carbono del anillo heterocíclico. Sumamente valiosos son los colorantes acuosolubles de esta clase que, además de un grupo acuosolubilizante, por lo menos, y de preferencia más de uno, presentan un radical de la fór-

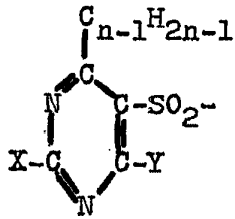
5.

10.



26243312

mula

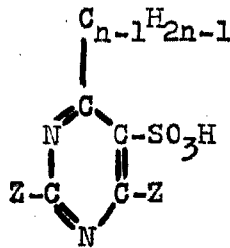


en la que

X e Y significan átomos de halógeno, mientras

n representa un número entero por valor de 2 a

5. lo sumo, y los colorantes orgánicos que contienen el radical de la fórmula



en la que una de las

Z significa un átomo de halógeno, sobre todo un átomo de cloro, la otra

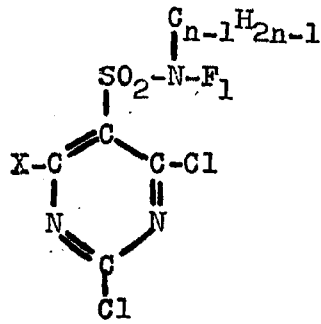
10. Z significa el enlace con el colorante y

n representa un número entero por valor de 2 a lo sumo.

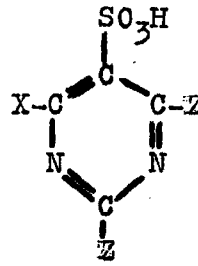
Los radicales de las dos clases indicadas puede estar unidos a la molécula de colorante directamente o por medio de un miembro puente; por ejemplo, y para mayor convenien-

15. cia, un átomo de nitrógeno. Este átomo de nitrógeno puede estar substituído además por un radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático. Sumamente valiosos son por lo tanto los colorantes de las fórmulas.

262433 12



y



en las que

- n significa un número entero positivo,
 X significa un grupo metilo o un átomo de hidrógeno,
 F₁ significa el radical de un colorante ácido, una de las
 5. Z significa un átomo de cloro y la otra
 Z un radical F₂-NH, mientras
 F₂ significa el radical de un colorante a la tina o un
 colorante ácido.

- Además de una agrupación pirimidínica de la clase in-
 10. dicada, que eventualmente está unida directamente por medio
 de un grupo SO₂-NH, por un radical de alquileo o, de preferen-
 cia, con un anillo aromático de la molécula de colorante, los
 colorantes a que se refiere este invento pueden presentar por
 lo menos un grupo acuosolubilizante, por ejemplo un grupo
 15. sulfamida eventualmente acilado, un grupo metilsulfónico,
 un grupo, o para mayor ventaja más de un grupo, acuosolubi-
 lizante ionizado, fuertemente ácido, como un grupo HO₃S-O,
 un grupo carboxilo o un grupo sulfónico. Pueden presentar
 también otros sustituyentes, en particular no acuosolubi-
 20. lizantes, como átomos de halógeno, grupos nitro, grupos aci-
 lamino, grupos alquilo o grupos alcoxi.

Los colorantes a que se refiere este invento pueden prepararse a base de componentes colorantes uno de los cua-
 les, por lo menos, contiene ya uno de los sustituyentes

262433



mencionados. Tales componentes colorantes pueden prepararse por métodos ya de sí conocidos, por ejemplo mediante condensación según Friedel-Crafts o por acilación de compuestos apropiados con un haluro de ácido halogenpirimidinsulfónico (por ejemplo, el cloruro de ácido 2,6-dibromo- o 2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico) o con un ácido dihalogenpirimidin-5-sulfónico (por ejemplo, el ácido 2,6-dibromo- o 2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico).

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- Compuestos apropiados para esta finalidad son por ejemplo las monoaminas que, además del grupo amino reaccionable, presentan un sustituyente transformable en un grupo amino diazocable, o las diaminas que son monoacilables. Para una monoacilación de esta clase son particularmente aptas las diaminas aromáticas que presentan en posición orto respecto a un grupo amino un sustituyente negativamente, por ejemplo un grupo sulfónico, un grupo carboxílico o un átomo de cloro. Como componentes de copulación cabe mencionar los compuestos que, además de un grupo amino u oxi determinante de la copulación, o respectivamente un grupo cetometileno, presentan un grupo cetometileno acilable, un grupo oxi o amino acilable o un sustituyente transformable después de la copulación en un grupo oxi o amino de dicha clase.

- 25.
- 30.
- En lugar de introducir los mencionados radicales halogenpirimidinsulfónicos en los componentes colorantes antes de la preparación del colorante, se les puede incorporar igualmente en colorantes listos o en compuestos tinables. Así se obtienen, a base de colorantes o de compuestos tinables que contienen un grupo oxi o amino acilable, sobre todo un grupo $-NH_2$ (por condensación, por ejemplo, con el cloruro de ácido 2,6-dibromo- o 2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico o con el ácido 2,6-dibromo- o 2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico),



262433

12 N

colorantes valiosos que presentan un substituyente reaccionable y que pueden reaccionar químicamente con materiales textiles, como la lana y el algodón.

5. En calidad de colorantes orgánicos que pueden prepararse de esa manera o con un ácido dihalogenpirimidinsulfónico en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts, entran aquí en consideración colorantes de las más diversas clases, por ejemplo colorantes a la tina, colorantes nitro, colorantes de estilbena, colorantes acridónicos, colorantes xanténicos, colorantes tioxanténicos, colorantes azínicos, colorantes tiazínicos y colorantes dioxazínicos; colorantes ftalocianínicos ácidos, colorantes antraquinónicos ácidos y en particular colorantes azoicos, en los que cabe contar tanto los exentos de metal como los metálicos, en particular los colorantes monoazoicos y poliazoicos con cobre, cromo o cobalto. Resultados sumamente buenos se obtienen con colorantes azoicos solubles sin afinidad, o por lo menos sin afinidad marcada, para el algodón y que presentan más de un grupo ácido acuoso-lubilizante.

10. Como ejemplos de colorantes que pueden acilarse conforme al procedimiento que aquí se expone y que contienen grupos amino acilables cabe mencionar los siguientes:

15. Colorantes aminoazoicos que se obtienen por saponificación de colorantes azoicos dotados de grupos acilamino, por reducción de los grupos nitro de colorantes azoicos que contienen estos grupos, o por copulación de aminas aromáticas diazoadas con componentes de copulación que contienen grupos amino acilables, como por ejemplo la anilina, los 1-amino-3-alkil- o -acilaminobencenos, las arilidas de ácido beta-cetocarboxílico, las m- o p-aminofenil-5-pirazolonas,



262433

- los ácidos aminonaftolsulfónicos y similares; colorantes amino de la serie antraquinónica, como el ácido 1-amino-4-(3'-o -4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico, el ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2'-o -3'-sulfónico, el
5. ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,2'-o 2,3'-disulfónico, el ácido 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinon-2,4'-disulfónico, el ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,3',5-, 2,3',6-, -2,3',7- o -2,3',8-trisulfónico, el ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-
10. 2,2',5-trisulfónico, el ácido 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinon-2,2',8-trisulfónico, así como el ácido 1,5-dioxi-4,8-diaminoantraquinon-2,6-disulfónico, el ácido 1,4- o 1,5-diaminoantraquinon-2-sulfónico, la 4-, 5- o 8-amino-1-acilaminoantraquinona (que se obtiene por acilación de 1-aminoantraqui-
15. nonas que presentan en posición 4, 5 o 8 un grupo nitro, por medio de haluros de ácido sulfo- o disulfobenzoico y posterior reducción del grupo nitro a un grupo amino), ácidos aminodibenzoantronsulfónicos y ácidos amino-isodibenzoantronsulfónicos (que pueden obtenerse por introducción de dos grupos sulfónicos en aminodibenzoantrona o en aminoisodibenzoantrona);
20. asimismo se obtienen, por ejemplo a base de un mol de un cloruro de ácido di-, tri- o tetrasulfónico de un derivado antraquinónico de color, o a base de un mol de un cloruro de ácido ftalocianintri- o tetrasulfónico, por amidación parcial con
25. un mol de una diamina, por ejemplo con un mol de un ácido diaminobencensulfónico o respectivamente de sus derivados monoacilados, colorantes muy valiosos, utilizables como materiales de partida en el procedimiento que aquí se expone y que después de hidrólisis de los grupos de cloruro sulfónico
30. no reaccionados y de los grupos acilamino eventualmente pre-



262433

5. sentes contienen un grupo aminoacilable, los cuales pueden condensarse, conforme a este invento, con, por ejemplo, el cloruro 2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico o con el ácido 2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico. En calidad de colorantes a la tina acilables cabe mencionar sobre todo los de la serie antraquinónica, por ejemplo los que contienen un anillo 9,10-dioxoantracénico inalterado, y al propio tiempo también las antraquinonas que contienen todavía anillos carbocíclicos o heterocíclicos agregados por condensación o que constan de varias unidades antraquinónicas, así como colorantes a la tina del ácido perilentetracarboxílico, del ácido naftalintetracarboxílico y colorantes a la tina indigoides. Todos estos pueden contener los substituyentes usuales en los colorantes a la tina, como por ejemplo átomos de halógeno, grupos alcoxi, grupos acilamino o grupos arilamino. En ciertos casos puede ser también ventajosa la presencia de grupos hidrófilos, por ejemplo de grupos carboxilo, y en particular de grupos sulfónicos o grupos sulfáticos.
- 10.
- 15.

20. La condensación de los compuestos utilizables como componentes colorantes, por ejemplo como componentes diazoicos y de copulación, y de los componentes que contienen un grupo oxi o aminoacilable, se efectúa convenientemente en presencia de agentes fijadores de ácido como el acetato sódico, el hidróxido sódico, o el carbonato sódico y en condiciones relativamente suaves, por ejemplo en disolventes orgánicos o a temperaturas relativamente bajas en medio acuoso.
- 25.

30. Los colorantes a que se refiere este invento son nuevos. Resultan aptos para teñir y estampar los materiales más diversos, en particular materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, como tejidos celulósicos, y entre estos



202433

5. tanto las fibras sintéticas, por ejemplo de celulosa regenerada, como los materiales naturales, por ejemplo el lino o, sobre todo, el algodón. Cuando son solubles en agua, se prestan para teñir según el método llamado de la tinción directa y sobre todo según el procedimiento de tinte por impresión o por fular. Estos colorantes pueden fijarse químicamente al género que se ha de teñir mediante tratamiento térmico y con álcalis, por ejemplo mediante vaporización.

10. Para mejorar las propiedades de resistencia a la humedad se recomienda someter las tinturas y estampados así obtenidos a un lavado a fondo con agua fría y caliente, eventualmente con adición de un agente de acción dispersante o que favorezca la difusión de las porciones de colorante no fijadas.

15. Las tinturas obtenibles sobre fibras celulósicas con los colorantes a que se refiere este invento se distinguen por lo general por la pureza de sus tonalidades, por una buena resistencia a la luz y, sobre todo, por excelentes propiedades de resistencia a la humedad.

20. Los colorantes acuosolubles de este invento se prestan también para teñir y estampar materiales textiles nitrogenados, como el cuero, la seda y sobre todo la lana, así como fibras de superpoliamida o superpoliuretano, en baño ligeramente alcalino, neutro o ácido, por ejemplo en baño de ácido acético.

25. Las tinturas que se obtienen sobre lana con estos colorantes tienen excelente solidez al lavado y al batanado.

30. Para estabilizar pueden agregarse a los colorantes de este invento agentes amortiguadores como medios de coupage; en calidad de tales entran en consideración, por ejemplo,

202433 12

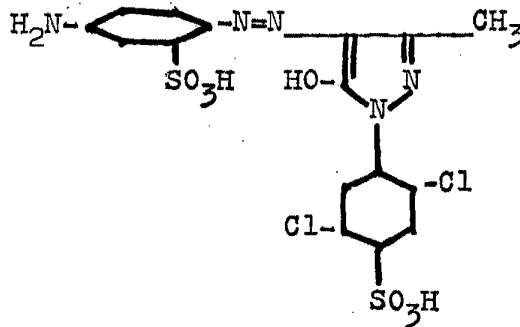


los boratos ó fosfatos, por ejemplo mezclas de monofosfato y bifosfato sódico.

- 5. En los ejemplos que se dan a continuación las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están registradas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

10,44 partes del colorante de la fórmula



- 10. se neutralizan en 300 partes de agua con hidróxido sódico y se enfrían a temperatura de 0 a 5°. A la solución obtenida se añade, con agitación enérgica, una solución de 5 partes de sulfocloruro de 2,6-dicloropirimidina-5 en 50 partes de acetona, después de lo cual se vuelve a regular el pH de la solución a 7,0 por instilación de solución 1n de hidróxido sódico.
- 15. El colorante formado se precipita por adición de cloruro sódico, se separa por filtración y se seca.

Dicho colorante tiñe el algodón con tonalidades amarillodoradas.

Preparación del sulfocloruro de 2,6-dicloro-pirimidina-5

- 20. 21 partes de sulfocloruro de 2,6-dioxi-pirimidina-5, preparado según los datos de la patente francesa 1.188.439 por reacción de uracilo con ácido clorosulfónico, se hierven al reflujo con 75 partes de oxiclорuro fosfórico y 42 partes de pentacloruro fosfórico hasta que se origina una solución lím-

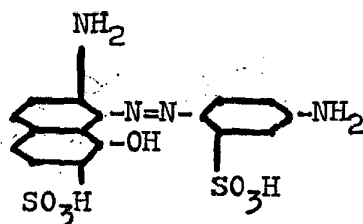


262433

cida. Después de separar el oxocloruro fosfórico, se destila en vacío el sulfocloruro de 2,6-dicloro-pirimidina-5 formado. Este hierve a 12 mm de Hg y temperatura de 140 a 142°; punto de fusión, 97 a 99°.

E J E M P L O 2.

8,76 partes del colorante de la fórmula



Se neutralizan en 300 partes de agua con carbonato sódico y se tratan con 6,56 partes de acetato sódico anhidro. Con agitación enérgica se hace afluir a temperatura de 0 a 5° una solución de 5 partes de cloruro de ácido 2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico en 50 partes de acetona. Por adición de cloruro sódico se precipita completamente el colorante formado.

El colorante así obtenido tiñe el algodón con tonalidades rojas que tiran a azul.

Si en lugar de los colorantes descritos en los ejemplos 1 y 2 se emplean cantidades correspondientes de los colorantes reseñados en la columna II de la tabla I y se procede según los datos del ejemplo 1 o 2, se obtienen colorantes que tiñen el algodón con las tonalidades indicadas en la columna III.

TABLA I (ejemplos 3-52)

I	II	III
3	ácido 2-(4-amino-2'-acetilamino-fenilazo)-naftalin-4,8-disulfónico.	amarillo tirando a rojo



262433

I	II	III
4	ácido 2-(4'-metilamino-2'-metil-fenilazo)-naftalin-4,8-disulfónico	amarillo tirando a rojo
5	ácido 2-(4'-amino-2'-metil-5'-metoxi-fenilazo)-naftalin-5,7-disulfónico.	amarillo tirando a rojo
6	ácido 3-metil-4-(3'-amino-fenilazo)-5-pirazolon-6'-sulfónico.	amarillo tirando a verde
7	ácido 1-fenil-3-metil-4-(3''-amino-fenilazo)-5-pirazolon-3',6''-disulfónico.	amarillo tirando a verde
8	ácido 1-(2',5-dicloro)-fenil-3-metil-4-(3''-amino-fenilazo)-5-pirazolon-4',6''-disulfónico.	amarillo tirando a verde
9	ácido 1-naftil-(2')-3-metil-4-(3''-amino-fenilazo)-5-pirazolon-4',8',6''-trisulfónico	amarillo dorado
10	ácido 1-(2'-cloro-6'-metil-fenil)-3-metil-4-(3''-amino-fenilazo)-5-amino-pirazolon-4',6''-disulfónico.	amarillo tirando a verde
11	ácido 1-(3'-amino-fenil)-3-carboxi-4-fenilazo-5-pirazolon-2''-sulfónico.	amarillo
12	ácido 1-(3-amino-fenil)-3-metil-4-naftil-(2'')-azo-5-pirazolon-4'',8-disulfónico	amarillo tirando a rojo
13	ácido 1- \int (4''-acetilamino)-etilbencil-(4') \int -3-metil-4-(3''-amino-fenilazo)-5-pirazolon-2',2'',6''-trisulfónico.	amarillo

262433



I	II	III
14	ácido 1-(3'-amino-fenilazo)-2-hidroxi-naftalin-6,8,6'-trisulfónico.	anaranjado tirando a amarillo
15	ácido 1-(4'-amino-fenilazo)-2-hidroxi-naftalin-6,8,2'-trisulfónico.	anaranjado tirando a rojo
16	ácido 1-hidroxi-2-(3'-amino-fenilazo)-naftalin-4,6'-disulfónico.	anaranjado rojizo
17	ácido 1-hidroxi-2-(3'-amino-fenilazo)-8-cloronaftalin-3,6,6'-trisulfónico.	escarlata
18	ácido 2-amino-5-hidroxi-6-fenilazo-naftalin-7,2'-disulfónico.	anaranjado
19	ácido 2-amino-5-hidroxi-6-(4'-metoxifenilazo)-naftalin-7,2'-disulfónico.	escarlata.
20	ácido 2-amino-5-hidroxi-6-naftil-(2')-azonaftalin-7,5',7'-trisulfónico.	anaranjado rojizo
21	ácido 1-hidroxi-2-(3'-amino-fenilazo)-7-amino-naftalin-3,6'-disulfónico.	rojo tirando a amarillo
22	ácido 1-(4'-amino-benzoilamino)-7-fenilazo-8-hidroxi-naftalin-3,6,2'',5''-tetrasulfónico	rojo
23		anaranjado pardusco



262433

I	II	III
24		pardorrojizo
25		rojo
26		azul oscuro
27		anaranjado
28	<p>ácido 4-amino-4'-(4"-metoxi-fenilazo)-1,1-estilbeno-2,2'-disulfónico.</p>	amarillo tirando a rojo
29	<p>Complejo cúprico del colorante ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-fenilazo)-6-amino-naftalin-3,5'-disulfónico.</p>	rubí

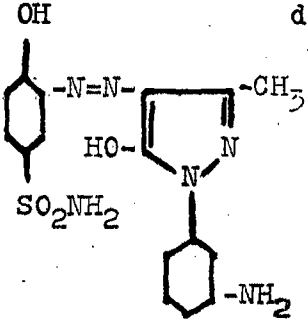


262433

I	II	III
30	<p><u>Complejo cúprico del colorante</u> ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-fenilazo)-8-amino-naftalin-3,6,5'-trisulfónico.</p>	violado
31	<p><u>Complejo cúprico del colorante</u> ácido 1-hidroxi-2-(1'-hidroxi-naftil(2')-azo)-8-amino-naftalin-3,6,4',8'-tetrasulfónico.</p>	azul tirando a rojo
32	<p><u>Complejo cúprico del colorante</u> ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-3'-cloro-fenilazo)-5-amino-naftalin-3,5'-disulfónico</p>	rubí
33	<p><u>Complejo cúprico del colorante</u> ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-6'-nitro-naftil-(1')azo)-6-amino-naftalin-3,4'-disulfónico.</p>	violado
34	<p><u>Complejo cúprico del colorante</u> ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-3'-amino-fenilazo)-8-amino-naftalin-3,6,5'-trisulfónico.</p>	violado
35.	<p><u>Complejo cobáltico 1:2 del colorante</u> ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-fenilazo)-6-amino-naftalin-3,5'-disulfónico.</p>	burdeos
36	<p><u>Complejo cobáltico 1:2 del colorante</u> ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-nitro-fenilazo)-6-amino-naftalin-3,5'-disulfónico.</p>	pardo violado



262433

I	II	III
37	<p><u>Complejo cobáltico 1:2 del colorante</u> ácido 1-fenil-3-metil-4-(2''-hidroxi-3''-amino-fenilazo)-5-pirazolon-4',5''-disulfónico.</p>	pardo tirando a amarillo
38	<p><u>Complejo cobáltico 1:2 del colorante</u> ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-6'-nitro-naftil-(1')-azo)-6-amino-naftalin-3,4'-disulfónico.</p>	pardo grisáceo
39	<p><u>Complejo cobáltico 1:2 del colorante</u> de la fórmula</p> 	amarillo tirando a pardo
40	<p><u>Complejo crómico 1:2 del colorante</u> ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-fenilazo)-6-amino-naftalin-3,5'-disulfónico.</p>	azul violado
41	<p><u>Complejo crómico 1:2 del colorante</u> ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-3'-cloro-fenilazo)-6-amino-naftalin-3,5'-disulfónico.</p>	violado tirando a pardo
42	<p><u>Complejo crómico 1:2 del colorante</u> ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-3'-amino-fenilazo)-6-fenilamino-naftalin-3,5'-disulfónico.</p>	azul marino tirando a rojo



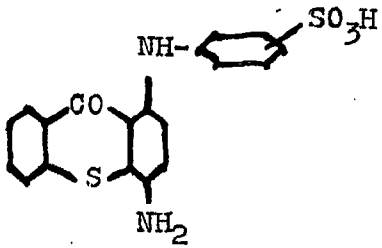
12

262433

I	II	III
43	<p><u>Complejo crómico 1:2 del colorante</u> ácido 1-hidroxi-2-(2'-carboxi-4'-amino-fenilazo)-6-fenilamino-naftalin-3,3"-disulfónico.</p>	pardo ne-gruzco
44	<p><u>Complejo crómico 1:2 del colorante</u> ácido 1-hidroxi-2-[2'-hidroxi-6'-nitro-naftil-(1')-azo]-6-amino-naftalin-3,4'-disulfónico</p>	gris verdoso
45	<p><u>Complejo crómico 1:2 del colorante</u> ácido 2-hidroxi-8-amino-1-(2'-hidroxi-fenilazo)-naftalin-5'-sulfónico.</p>	gris
46	<p>ácido 4-amino-2'-nitrodifenilamin-4'-sulfónico</p>	pardo amarillento
47	<p>ácido 1-amino-4-(4'-amino-fenilamino)-antraquinon-2,3'-disulfónico.</p>	azul
48	<p>ácido 1-amino-4-(4'-Metilamino-fenilamino)-antraquinon-2,3'-disulfónico.</p>	azul
49	<p>ácido 1-amino-4-(3'-amino-fenilamino)-antraquinon-2,4'-disulfónico.</p>	azul
50		azul



262433

I	II	III
51		amarillo
52	m-amino-p-sulfo-monofenilamida del ácido cuproftalocianin-3,3',3'',3'''-tetrasulfónico.	azul turquesa.
53	ácido 2-(4'-hidroxifenilazo)-naftalin-4,8-disulfónico.	amarillo

EJEMPLO 54.

- 6,38 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico se neutralizan en 300 partes de agua con hidróxido sódico y se tratan con 6,5 partes de acetato sódico anhidro. A temperatura de 5 a 10° se hace afluir luego una solución de 5 partes de sulfocloruro de 2,6-dicloropirimidina-5 en 50 partes de acetona. Al cabo de breve tiempo el grupo amino está completamente acilado. Después de añadir 15 partes de bicarbonato sódico, se hace entrar en la solución obtenida el compuesto diazoico obtenido a base de 3,46 partes de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico. Terminada la copulación, se precipita completamente el colorante por adición de cloruro sódico. El producto así obtenido tiñe el algodón con tonalidades rojas que tiran a azul.
15. Si se substituye el ácido 1-aminobencen-2-sulfónico por ácido 1-aminobencen-3- o -4-sulfónico, se obtienen colorantes que dan tinturas con alguna mayor tendencia al azul.

262433



Se obtienen colorantes de propiedades parecidas si en lugar del ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico se hace reaccionar con sulfocloruro de 2,6-dicloro-pirimidina-5 el ácido 1-amino-8-oxinaftalin-4,6-disulfónico y se emplea como componente de copulación el producto obtenido.

5.

Si en lugar de sulfocloruro de 2,6-dicloro-pirimidina-5 se emplea la cantidad correspondiente de sulfobromuro de 2,6-dibromo-pirimidina-5 o de sulfocloruro de 2,6-dibromo-pirimidina-5, se obtienen colorantes de propiedades semejantes.

10.

EJEMPLO 55.

9,28 partes del colorante

ácido 2-(4'-amino-2'-acetilaminofenilazo)-naftalin-4,8-disulfónico

se neutralizan en 300 partes de agua con hidróxido sódico

15.

y se tratan con 6,56 partes de acetato sódico anhidro. Con agitación enérgica se hace afluir a temperatura de 0 a 5°

una solución de 6 partes de sulfocloruro de 2,6-dicloro-4-metilpirimidina-5 en 50 partes de acetona. Por adición de

cloruro sódico se precipita luego completamente el colorante formado.

20.

El producto así obtenido tiñe el algodón con tonalidades amarillas.

El sulfocloruro de 2,6-dicloro-4-metil-pirimidina-5, de Cr_p 12 160-170°, puede prepararse por clorosulfonación de metiluracilo y consecutiva cloruración de una mezcla de oxícloruro fosfórico y pentacloruro fosfórico.

25.

EJEMPLO 56.

Si en lugar del colorante mencionado en el ejemplo

54 se emplean 8,76 partes del

30.

ácido 1-(4'-amino-2'-sulfofenilazo)-2-amino-8-oxi-naftalin-



12 N
262433

6-sulfónico.

y se acila con sulfocloruro de 2,6-dicloro-4-metilpirimidina-5 según las indicaciones del ejemplo 55, se obtiene un colorante que tiñe el algodón con tonalidades rojas que tiran al azul.

5.

EJEMPLO 57.

7,74 partes del

ácido 2-(2'-carboxifenilazo)-6-amino-1-oxinaftalin-3-sulfónico

se neutralizan en 300 partes de agua con carbonato sódico y

10.

se mezclan con 6,56 partes de acetato sódico anhidro. A la so-

lución obtenida se añaden luego 5,02 partes de la sal sódica

del ácido 2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico, cuya prepara-

ción se describe más abajo, y se calienta algún tiempo

a 60-65° la mezcla reaccional hasta la acilación completa

15.

del grupo amino. Después de enfriar, el colorante formado

se precipita por adición de 60 partes de cloruro sódico.

El colorante así obtenido tiñe el algodón con tonalidades anaranjadas.

Preparación del ácido 2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico.

20.

4,95 partes de cloruro del ácido 2,6-dicloro-piri-

midin-5-sulfónico se disuelven en 100 partes de acetona y

se vierten con agitación enérgica en 600 partes de agua.

Por instilación de solución 1 n de hidróxido sódico se man-

tiene el pH de la solución entre 6 y 7. La hidrólisis queda

25.

terminada al cabo de 2 a 4 horas, cuando se ha consumido

aproximadamente la cantidad teórica de la solución 1 n de

hidróxido sódico.

La solución líquida contiene la sal sódica del ácido

2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico y es conveniente concen-

30.

trarla a temperatura ambiente hasta sequedad.



262433

Si en lugar del colorante descrito en el ejemplo 57 se emplean cantidades correspondientes de los colorantes reseñados en la columna II de la tabla II y se procede según las indicaciones del ejemplo 57, se obtienen colorantes que tiñen el algodón con las tonalidades indicadas en la columna III.

TABLA II (ejemplos 58 a 67)

I	II	III
58	ácido 1-(2'-clorofenil)-3-metil-4-(3"-amino-fenilazo)-5-pirazolon-5',6"-disulfónico.	amarillo tirando a verde
59	ácido 1-hidroxi-7-amino-8-(4'-amino-fenilazo)-naftalin-3,2'-disulfónico.	rojo tirando al azul
60	ácido 1-amino-4-(4'-amino-fenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico	azul tirando a verde
61.	4-mono-p-amino-fenilamida del ácido cuproftalocianin-3,3',3",3"'-tetrasulfónico.	azul turquesa
62	1-(4'-amino-2'-acetilamino-fenilazo)-naftalin-3,6-disulfónico.	amarillo tirando a rojo
63	mezcla de la mono-beta-aminoetilamida con la diaminoetilamida del ácido cuproftalocianin-3,3',3",3"'-tetrasulfónico.	azul turquesa
64	ácido 2-(4'-hidroxi-fenilazo)-naftalin-4,8-disulfónico.	amarillo
65	complejo cúprico del colorante ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-fenilazo)-6-metilamino-naftalin-3,5'-disulfónico.	rojo rubí



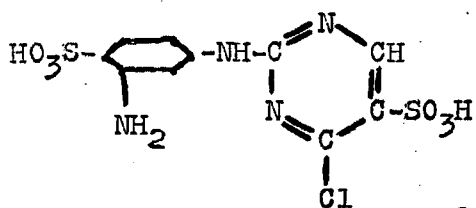
262433

I	II	III
66	ácido 4-amino-3-metoxi-azobencen-2'-sulfónico.	amarillo
67	complejo de níquel del colorante ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-fenilazo)-6-amino-naftalin-3,5'-disulfónico.	rojo rubí

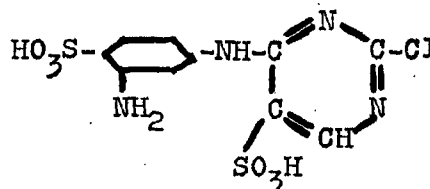
E J E M P L O 68.

5. 3,76 partes del ácido 2,4-diaminobencen-1-sulfónico se disuelven en 200 partes de agua y se mezclan con 6,6 partes de acetato sódico anhidro. A la solución obtenida se añaden luego 5,02 partes de la sal sódica del ácido 2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico y se calienta la mezcla reaccional a 60-65° durante algunas horas. Después de enfriar, se precipita el producto reaccional mediante la adición de 60 partes de cloruro sódico.

10. El producto de condensación así obtenido consiste en un producto de la fórmula

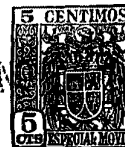


o de la fórmula



o de una mezcla de ambos productos.

15. 7,6 partes del producto de condensación anterior se disuelven en 300 partes de agua y se diazoan a 5° con 10 partes de solución 2n de nitritosódico y 5 partes de



5. ácido clorhídrico concentrado. La suspensión amarilla del compuesto diazoico se vierte a continuación en una solución enfriada con hielo de 6,46 partes de ácido 1-(2',5'-dicloro-fenil)-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico con 15 partes de bicarbonato sódico en 300 partes de agua. Efectuada la copulación, se precipita el colorante por adición de cloruro potásico y se le separa por filtración.

El colorante así obtenido tiñe el algodón con tonalidades amarillas que tiran a verde.

10. Si en lugar del ácido 1-(2',5'-dicloro-fenil)-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico se emplean los componentes de copulación indicados en la columna II de la tabla III, se obtienen colorantes que tiñen el algodón con las tonalidades reseñadas en la columna III.

TABLA III (ejemplos 69 a 77)

I	II	III
69	acetacético-o-anisidida	amarillo tirando a verde
70	ácido 2-ureido-5-oxinaftalin-7-sulfónico.	anaranjado
71	ácido 1-benzoilamino-8-oxi-naftalin-3,6-disulfónico.	rojo tirando al azul
72	ácido 1-(2'-cloro-fenil)-3-metil-5-pirazolón-5'-sulfónico.	amarillo tirando a verde
73	ácido 2-naftilamin-5,7-disulfónico.	anaranjado
74	ácido 1-amino-2-(4'-nitro-fenilazo)-8-oxi-naftalin-3,6-disulfónico.	azul verdoso.
75	ácido 2-oxinaftalin-3,6-disulfónico.	escarlata
76	ácido barbitúrico.	amarillo tirando a verde
77	ácido 1-oxinaftalin-3,6-disulfónico.	escarlata



12

262433

EJEMPLO 78.

6,38 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico se neutralizan en 200 partes de agua con hidróxido sódico y se mezclan con 6,6 partes de acetato sódico anhidro. A la solución obtenida se añaden 7,5 partes de la sal sódica del ácido 2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico y se calienta la mezcla reaccional a 60-65° durante algunas horas, hasta acilación completa del grupo amino.

5.

Después de enfriar, se trata la solución con 6 partes de acetato sódico anhidro y se le hace afluir el compuesto diazoico obtenido a base de 3,46 partes de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico. Terminada la copulación, se precipita el colorante formado.

10.

El colorante así obtenido tiñe el algodón con tonalidades rojas que tiran al azul.

15.

Se obtiene un colorante con tendencia algo mayor al rojo si, en lugar del ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico, se hace reaccionar con ácido 2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico el ácido 1-amino-8-oxinaftalin-4,6-disulfónico y se emplea como componente de copulación el producto así obtenido.

20.

Se obtienen colorantes con propiedades semejantes si, en lugar de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico, se emplea ácido 4-metil-anilin-2-sulfónico o ácido 4-cloro-anilin-2-sulfónico como componente diazoico.

25.

EJEMPLO 79.

3,5 partes de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona se disuelven a 130° en 100 partes de nitrobenzeno seco y se tratan con 2,7 partes de sulfocloruro de 2,6-dicloropirimidina-5 y 0,2 partes de dimetilformamida. Se agita durante 4

30.



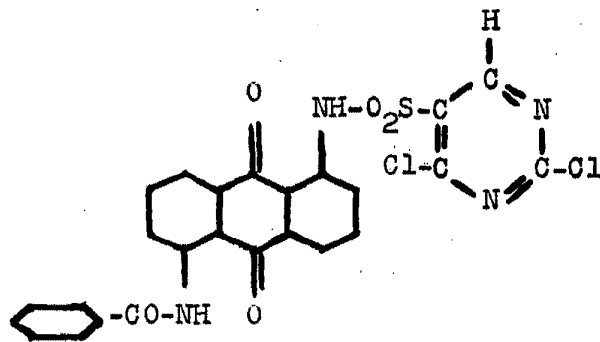
12 NO

262433

horas a temperatura de 125 a 130° y luego 2 horas más a temperatura de 140 a 145°. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se aísla por filtración el colorante precipitado, se le lava con un poco de acetona y se le seca en vacío a 60°.

5.

El colorante de la fórmula presunta



tiñe el algodón y la celulosa regenerada, en tina alcalina de disulfito, con tonalidades amarillo anaranjadas.

Prescripción tintórea: 14 partes del colorante obtenido conforme a este ejemplo se muelen finamente en un molino

10.

de bolas con 126 partes de una solución neutra a base de 125 partes de ácido dinaftilmetandisulfónico en 1000 partes de agua.

15.

7,5 partes de la pasta así obtenida se suspenden en 250 partes de agua caliente. La suspensión colorante así obtenida se añade a una solución, calentada a 50°, de 10 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 30% y 6 partes de ditionito sódico en 1750 partes de agua y se tina durante un minuto. En el baño tintóreo así preparado se tiñen 50

20.

partes de algodón a 50° durante 45 minutos, con adición de 60 partes de cloruro sódico. Después del teñido, se lava el género, se le oxida, se le acidifica, se le vuelve a lavar

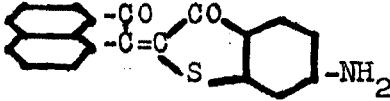
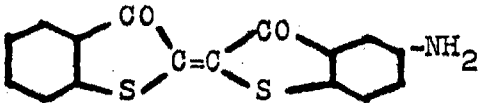
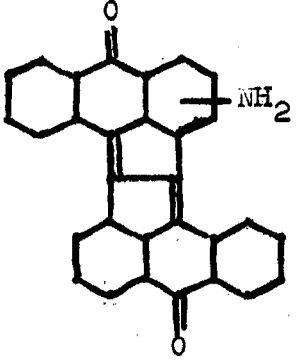


262433 2 NOV 5

bien y se le enjabona en ebullición. Se obtiene una tintura de color amarillo anaranjado, dotada de muy buenas propiedades de solidez.

E J E M P L O S 80 a 82.

5. Se obtienen colorantes semejantes, que tiñen el algodón y la celulosa regenerada con las tonalidades indicadas en la columna III de la tabla que sigue, si en el ejemplo 79, en lugar de la 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona, se emplea la cantidad equimolecular de los productos de partida reseñados en la columna II de la tabla que sigue.
- 10.

I	II	III
80		anaranjado rojizo
81		azul violado
82		pardo

E J E M P L O 83.

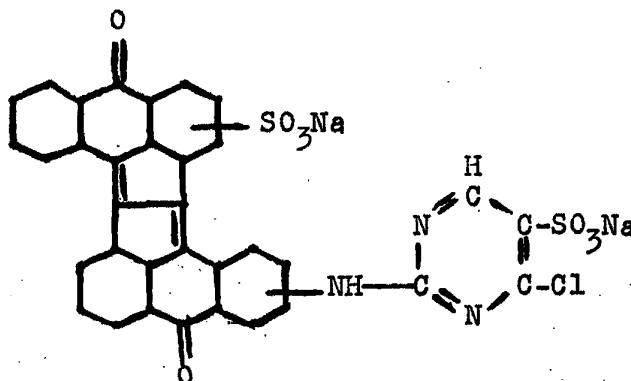
1,75 partes de ácido aminoacidiantronsulfónico se disuelven en caliente, como sal sódica, en 200 partes de agua y se tratan con una parte de acetato sódico anhidro. A conti-



262433

nuación se agrega una parte de ácido 2,6-dicloropirimidin-5-sulfónico como sal sódica y se condensa durante 7 horas a temperatura de 60 a 70°. La precipitación del colorante que se separa se completa por adición de cloruro sódico, y el colorante de la fórmula presunta

5.



se aísla por filtración y se seca en vacío a 60°.

Con este colorante, el algodón y la celulosa regenerada se tiñen en tina alcalina de disulfito con tonalidades pardo oscuras, sólidas al lavado.

10.

El ácido aminoacediantronsulfónico empleado en este ejemplo puede obtenerse de la manera siguiente:

Se disuelve aminoacediantrona en una cantidad 5 a 10 veces mayor de ácido sulfúrico al 95%, se calienta luego a 190° en el curso de una hora y se mantiene esta temperatura durante 5 horas. Después de enfriar, se vierte sobre hielo, se filtra, se lava con agua salina y se seca.

15.

Prescripción tintórea para colorantes a la tina: 0,15

partes del colorante obtenido conforme a este ejemplo se disuelven a 60° en 50 partes de agua. Esta solución se vierte en otra solución, calentada a 60°, de 2 volúmenes de lejía de sosa de 36° Bé y 1,2 partes de ditionito sódico en 350 partes de agua. En el baño tintóreo así obtenido se tiñen 10

20.



262433

partes de algodón durante 45 minutos, con adición de 12 partes de cloruro sódico, haciendo que la temperatura del baño se remonte hasta 80°. Después de teñir, se lava en agua fría corriente hasta oxidación completa, se acidifica y se enjabona en ebullición. Se obtiene una tintura parda de muy buena solidez al lavado.

5.

Prescripción para teñir algodón por fulardeo.

2 partes del colorante obtenido conforme al ejemplo 1 se disuelven en 100 partes de agua.

10.

Con esta solución se impregna en el fular un tejido de algodón y se exprime el líquido excedente hasta que el género retiene en solución de colorante el 75% de su peso.

15.

El género así impregnado se seca y luego se impregna a temperatura ambiente con una solución que contiene por litro 10 g de hidróxido sódico y 300 g de cloruro sódico; se exprime hasta 75% de aumento de líquido y se vaporiza durante 60 segundos a temperatura de 100 a 101°. Luego se enjuaga, se trata con solución de bicarbonato sódico al 0,5% se vuelve a enjuagar, se enjabona durante un cuarto de hora a temperatura de ebullición en una solución al 0,3% de un detergente desionizado, se vuelve a enjuagar y se seca.

20.

El resultado es una tintura de color amarillo de oro, fijada de modo sólido a la ebullición.

Método de tinte por extracción.

25.

2 partes del colorante obtenido conforme al ejemplo 2 se disuelven en 100 partes de agua. La solución madre así obtenida se agrega a 2900 partes de agua de 20°. Después de la adición de 30 partes de trifosfato sódico y 60 partes de cloruro sódico, se introducen 100 partes de algodón, se remonta la temperatura hasta 80° en 45 minutos, se añaden 60

30.

202433



partes más de cloruro sódico y se tiñe todavía 30 minutos a temperatura de 90 a 95°. Luego se enjuaga la tintura y se la trata consecutivamente durante 15 minutos a temperatura de ebullición en una solución que contiene por litro de agua 2g de carbonato sódico y 3 g de jabón. Por último se enjuaga otra vez, en frío y se seca.

5.

Se obtiene una tintura de color rojo tirando al azul, con muy buena solidez al lavado y a la acción de la luz.

Método para el teñido de la lana.

10.

2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 se disuelven en 400 partes de agua, se agregan 10 partes de sulfato sódico cristalizado y se introducen 100 partes de lana bien humectada en el baño tintóreo así obtenido, a temperatura de 40 a 50°. Luego se añaden dos partes de ácido acético al 40%, se asciende en el curso de media hora hasta ebullición y se tiñe en ebullición durante 3/4 de hora. Por último se enjuaga la lana con agua fría y se la seca. La lana queda teñida con tonalidades amarillo de oro, sólidas al lavado y de buena resistencia a la acción de la luz.

15.

20.

Prescripción para el estampado.

2 partes del colorante obtenido conforme al ejemplo 1 se mezclan con 20 partes de urea, se disuelven en 28 partes de agua y se mezclan por agitación en 40 partes de una concentración de alginato sódico al 5%. Luego se agregan 10 partes más de una solución de carbonato sódico al 10%.

25.

Con este tinte se estampa un tejido de algodón en una máquina estampadora de rodillos, se seca y el estampado obtenido se vaporiza durante 8 minutos a 100° en vapor saturado. Luego se lava a fondo el tejido estampado con agua fría y caliente y se le seca.

30.



1.2 NOV

-29-

NOTA

26 24 33

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 80 567 del 13 Noviembre 1959, 7957/60 del 12 Julio de 1960 y 11184/60 del 5 octubre de 1960, existiendo en ellas unidad de invención:

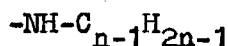
5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes orgánicos, caracterizado por el hecho de que en colorantes orgánicos, de preferencia acuosolubles, o en compuestos tinables se introduce por condensación o copulación según métodos ya de sí conocidos el radical de un ácido pirimidinsulfónico que contiene, unido a un átomo de carbono, por lo menos, del anillo heterocíclico, un átomo de halógeno.

10.

2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se condensan con halogenuros de ácido 2,6-dicloro-pirimidin-5-sulfónico o con ácido 2,6-dihalogen-pirimidin-5-sulfónico colorantes orgánicos acuosolubles que, además de un grupo acuosolubilizante, por lo menos, contiene un grupo oxi o amino acilable, de preferencia un grupo amino de la fórmula

15.



20.

en la que n significa un número entero.

3. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que como colorante se emplean colorantes antraquinónicos o azoicos



262433 12 NO

en la que

X significa un grupo metilo o un átomo de hidrógeno, una de las

Z significa un átomo de halógeno y la otra

Z significa el enlace con el colorante.

8. Procedimiento para la preparación de colorantes orgánicos.

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

Madrid, a 12 de Noviembre de 1960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JOSE MARIA MORALES

tr: sb
pp. rm.