



262953

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).

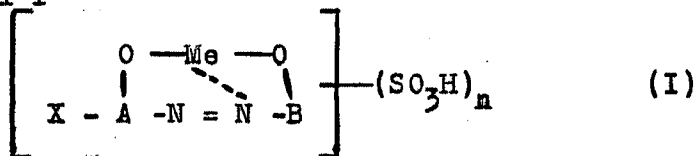
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a azocolorantes reactivos que contienen metal, a procedimientos para su preparación, a su empleo para la tintura y estampación sólidas de material textil, así como al material sólidamente teñido o bien estampado con los mismos.

5.

Se ha encontrado que se obtiene con colorantes de fórmula general I





282953

que pueden ser fijados en fibras celulósicas y poliamídicas, en este material tinturas muy bien sólidas a luz y humedad.

En la fórmula anterior significan

5. X un grupo diazinilamino, cuyo radical orgánico contiene por lo menos un sustituyente lábil que reacciona con álcalis bajo arrastre del par de electrones de enlace,
10. A un radical de la serie bencénica a lo sumo binuclear, eventualmente substituído ulteriormente que contiene el oxioxígeno en posición orto con respecto al enlace azoico,
15. B un radical de la serie de las naftalinas, eventualmente substituído ulteriormente que contiene el oxioxígeno en posición orto con respecto al enlace azoico,
- Me un metal pesado de los números atómicos 24 - 29 que puede contener coordinados aún ulteriores formadores de complejo, y
- n un índice positivo de número entero de 1 hasta a lo sumo 5.
20. Los colorantes según la invención son obtenidos con arreglo a dos procedimientos diferentes.

25. El primero consiste en el tratamiento de un azocolo-  
rante que contiene metal pesado de fórmula general I en que X significa un grupo amino primario o secundario acilable con un compuesto heterocíclico de seis eslabones de carácter aromático tal que contiene 2 átomos de nitrógeno de anillo terciarios y, en los átomos de carbono de anillo vecinos, por lo menos dos sustituyentes lábiles. Como sustituyentes lábiles de esta naturaleza entran en consideración, en primera línea,
30. átomos de halógeno, particularmente tales de los números ató-

252953



micos 17 a 35, o sea cloro y bromo. Compuestos preferidos pertenecen a la serie de meta-diazinas. Tales halogenuros de carbimida cíclicos, utilizables en el procedimiento según la invención como medios de azinilación, son por ejemplo las

5. 2,4- y 2,6-dicloro- o -dibromo-pirimidinas que contienen enlazados en las posiciones remanentes substituyentes ulteriores, particularmente átomos de halógeno ulteriores, o grupos negativos, como grupos nitro, ciano, acilo, o bien solamente alkilo o fenilo. Se llega a colorantes según el invento particularmente valiosos con empleo de 2,4,6-tricloropirimidina y de sus derivados, particularmente con la 2,4,5,6-tetracloropirimidina.

El medio de azinilación es utilizado en la cantidad por lo menos equimolecular y usado eventualmente en forma de una suspensión o solución en un disolvente orgánico inerte, como por ejemplo en una cetona alifática inferior. Es dejado reaccionar con el aminoazocolorante durante tanto tiempo hasta que ya no se pueda comprobar el grupo amino a acilar.

15. La comprobación tiene lugar por ejemplo mediante diazotación y copulación si se trata de grupos amino primarios, lo cual preferentemente es el caso. La transposición, con el medio de acilación es efectuada, además, bajo tales condiciones que el anillo de diazina, después de haber tenido lugar la azinilación, contiene enlazado aún por lo menos un substituyente lábil, o sea, en el caso de los halogenuros de carbimida cíclicos, preferidos, antes indicados, todavía por lo menos un átomo de halógeno lábil. Por esta razón han de evitarse en lo posible temperaturas demasiado altas y pH demasiado alto del medio reaccional. Ventajosamente se opera con la solución acuosa
20. de una sal alcalina del amino-azocolorante que contiene metal,
- 25.
- 30.



262953



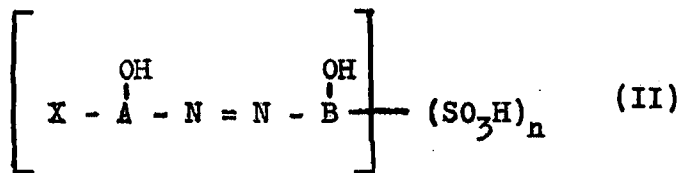
a una temperatura entre aproximadamente 0 y 60° y un pH del medio reaccional que esté situado entre alrededor de 3 y 8.

Las condiciones reaccionales óptimas dependen de la aptitud reaccional del medio de azinilación a utilizar y de la basicidad del grupo amino del aminoazocolorante, siendo las más

5. de las veces distintas de un caso al otro. El modo más sencillo de aislar el colorante según el invento de su solución acuosa es la precipitación mediante sal, de la sal alcalina en solución débilmente ácida, o mejor aún neutra. El secado

10. es llevado a cabo, ventajosamente, a temperatura aumentada, al vacío.

El segundo procedimiento para la preparación de colorantes según la invención consiste en tratar un azocolorante metalizable de fórmula general II



15. para la que los símbolos X, A, B y n tienen el significado indicado en la fórmula I, con un medio que cede metal pesado, particularmente un metal pesado de los números atómicos 24 - 29. Se obtiene colorantes valiosos, con medios que ceden, ante todo, cromo, cobalto y níquel, y particularmente valiosos con medios

20. que ceden cobre. Se utiliza estos metales en la forma usual, por ejemplo como sales de ácido mineral o de ácido graso. Eventualmente se puede utilizar como medio que introduce metal, también sales complejas, particularmente de los metales coordinativamente hexavalentes cromo y cobalto que ya contienen

25. compuestos no teñidos o teñidos en enlace complejo, como por ejemplo ácidos alfa- o beta-hidroxicarboxílicos orgánicos, o



un o,o'-dihidroxi-, o-hidroxi-o'-amino- u o-hidroxi-o'-carbociazocolorante, a cuyo efecto un o,o'-dihidroxi-azocolorante coordinado puede ser idéntico al, o distinto del colorante de fórmula II. Las condiciones de la metalización del diazinil-

5. amino-azocolorante han de ser seleccionadas de tal modo que quedan conservados los substituyentes lábiles enlazados al anillo de azina. Por consiguiente han de ser lo más bajos posibles el pH del medio reaccional y la temperatura reaccional. Se metaliza por ejemplo en presencia de amoníaco, o de una amina terciario como medio neutralizador del ácido mineral, pero ventajosamente en presencia de una sal alcalina de un ácido graso inferior, a temperatura moderadamente aumentada, como más o menos entre 30° y 30°.
- 10.

15. Los amino-o,o'-dihidroxi-azocompuestos necesarios en ambos procedimientos antes indicados como substancias de partida que corresponden a la fórmula general II, a cuyo efecto X significa un grupo amino primario o secundario azinilizable y los demás símbolos tienen las significaciones iguales como en la fórmula II, así como sus compuestos de metal pesado, complejos, son obtenidos a base de productos intermedios de colorantes conocidos, según métodos de por sí conocidos. Se copula eventualmente bajo empleo de medios que aceleran la reacción de copulación, como bases de nitrógeno terciarias, por ejemplo un nitro-o-hidroxi- o acilamino-o-hidroxi, particularmente
20. un acetilamino-o-hidroxi-diazocompuesto de la serie de los benenos con una hidroxinaftalina eventualmente substituída, y se reduce al grupo nitro, o bien se saponifica el grupo acilamino, en el grupo amino. Los diazo- y azocomponentes utilizados al efecto pueden contener aún ulteriores substituyentes usuales
25. en azocolorantes, como por ejemplo halógeno, grupos ciano, alquilo, alcoxi, de ácido sulfónico, de amida o de éster de ácido
- 30.



262953

- sulfónico, así como de ácido carboxílico y de amida de ácido carboxílico y eventualmente nitro también. Estos radicales acíclicos son substituyentes preferidos de los amino-o,o'-dihidroxi-azocompuestos utilizables como sustancias de partida; las sustancias de partida, no obstante, pueden contener eventualmente también radicales cíclicos, como por ejemplo grupos fenilo, fenoxi, fenilazoicos, fenilsulfonilo y amido de ácido fenilsulfónico, o amido de ácido carboxílico, en los cuales los grupos fenilo pueden estar aún ulteriormente substituídos. El substituyente crítico X, es decir el grupo amino azinilable, finalmente puede encontrarse asimismo en un tal "externo" radical arilo.
- 5.
- 10.

- Para el procedimiento de preparación según el invento, indicado en primer lugar, estos colorantes deben contener metal pesado, es decir antes del empleo para la azinilación tienen que ser transformados con medios que ceden metal pesado, en sus compuestos de metal pesado complejos. Estos tienen lugar mediante tratamiento con medios que ceden cromo, cobalto, níquel, o cobre, según los métodos usuales de por sí conocidos, a cuyo efecto eventualmente pueden utilizarse también colorantes o-alcoxi-o-hidroxi-azoicos.
- 15.
- 20.

- Para el empleo como productos de partida para el procedimiento de preparación según el invento, mencionado en segundo lugar, es decir para la metalización de colorantes que contienen grupos diazinilamino de fórmula II, los amino-o,o'-dihidroxi-azocompuestos deben aún ser azinilados, lo cual tiene lugar mediante condensación de los mismos con los compuestos de diazina de múltiple aptitud reaccional descritos al principio.
- 25.

30. Para la aplicación para la impregnación y estampación



262953

de fibras celulósicas es importante que los colorantes según el invento en forma de sus sales alcalinas sean muy bien solubles incluso en baño acuoso salino y débilmente ácido. Esta buena hidrosolubilidad debe ser asegurada por la selección

5. de los componentes de partida y eso de manera que estén presentes por lo menos 2, pero preferiblemente no más que 4 grupos de ácido sulfónico. Estos ventajosamente están repartidos en los dos radicales de los componentes diazonico y azoico, si bien pueden encontrarse en parte también en el radical diaznilamino.
- 10.

Colorantes según el invento preferidos contienen el grupo diaznilamino en posición orto o para con respecto al oxioxígeno presente en el radical A, así como en posición para, o bien orto con respecto al oxioxígeno un grupo de ácido sulfónico. Una segunda clase de colorantes según la invención preferidos contienen el grupo diaznilamino en posición para con respecto al enlace azo. En este caso en para con respecto al oxioxígeno está eventualmente presente también aún un sustituyente, y eso, ventajosamente un halógeno, un grupo alkilo, alkilsulfomilo o de ácido sulfónico.

15.

20.

Los azocolorantes obtenidos según la invención representan polvos rojos hasta negros y resultan solubles en agua de modo particularmente fácil en forma de sus sales alcalinas. Son apropiados para teñir y estampar material fibroso, particularmente tal a base de celulosa natural o regenerada y de fibras poliamídicas, en tonos rojos, pardorrojizos, violetas, azules, verdes hasta grises oscuros. El material celulósico es

25.

impregnado o estampado convenientemente a baja temperatura, por ejemplo a 20 - 50°C, con la solución de colorante, eventual-

30.

mente espesada, fijando seguidamente el colorante por tratamien-



252953

- to con fijadores de ácidos. Como tales entran en consideración por ejemplo carbonato sódico, carbonato potásico, fosfato di- y trisódico, lejía de sosa, lejía de potasa, a temperaturas encima de 50° también bicarbonato potásico o sódico.
5. Aunque el tratamiento con estos medios puede tener lugar ya a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente aumentada, no obstante a menudo (ventajosamente después de un suave secado intermedio del género impregnado o estampado) con éxito más bueno es llevado a cabo a temperatura aumentada, por ejemplo
10. a 70 - 160°. En vez de un postratamiento alcalino, se puede adicionar, particularmente con fijación en caliente, el fijador de ácidos ya también a los baños de impregnación, o a las pastas de estampación, y producir entonces el desarrollo de la tintura mediante breve calentamiento a temperaturas encima de 100°C hasta 160°C, o mediante almacenamiento prolongado a temperatura ambiente. La adición de medios hidrótropos a las tintas de estampación y a los baños de impregnación es ventajosa con estos procedimientos, por ejemplo la adición
15. de urea en cantidades de 10 a 200 gramos por litro de medio tintóreo.
- 20.
- Por el tratamiento con fijadores de ácidos los nuevos colorantes son químicamente combinados en la fibra y las tinturas celulósicas producidas con ellos queda, después del enjabonar con la finalidad de eliminar el colorante no fijado,
25. excelentemente sólidas a la humedad y muy bien sólidas a la luz. El hecho que al enjabonar las más de las veces se puede eliminar sólo una reducida porción de colorante y que las tinturas por esta razón no presentan grandes diferencias de intensidad de color antes y después de este proceso, ha de apreciarse como ulterior ventaja técnica de estos nuevos colorantes.
- 30.



202053

Se distinguen, además, por una reducida substantividad, lo cual repercute en la posibilidad de eliminar el colorante no fijado muy bien del material tintóreo por lavado. Finalmente se indica aún una propiedad valiosa ulterior de los colorantes según la invención, o sea su estabilidad relativamente buena en medio alcalino gracias a la que se prestan particularmente bien para su uso en pastas de estampación estables.

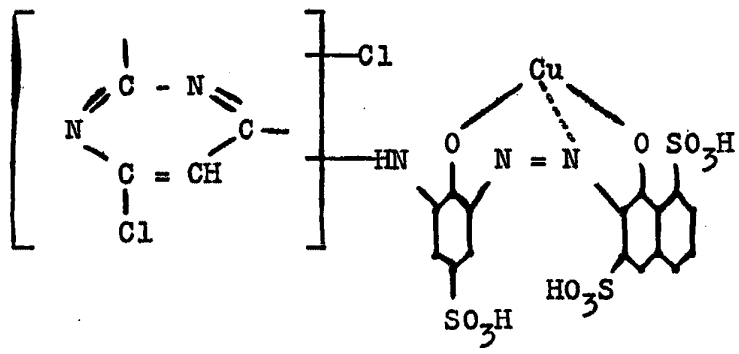
5.

Detalles ulteriores se desprenden de los ejemplos siguientes. En ellos las temperaturas están indicada 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 las partes en volumen como el gramo al centímetro cúbico.

10.

En ellos las temperaturas están indicada 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 las partes en volumen como el gramo al centímetro cúbico.

E J E M P L O 1.



15.

La solución de sal de diazonio preparada mediante diazotación de 26,2 partes de ácido 2-amino-6-carbometoxiamino-1-hidroxibencen-4-sulfónico con 6,9 partes de nitrito sódico en presencia de ácido clorhídrico, es mezclada con la solución de 30 partes de carbonato sódico y 30,3 partes de ácido 1-hidro-

20.

xinaftalin-3,8-disulfónico en 200 partes de agua. Tan pronto que la copulación haya quedado terminada, el colorantes es precipitado con cloruro sódico, filtrado, lavado con solución de cloruro sódico diluída y otra vez disuelto en 500 partes



252953

- de lejía de sosa al 5%. Se agita durante una hora a 90 - 95° hasta que los grupos carbometoxiamino estén saponificados. Entonces el pH de la solución es ajustado a 60 - 65° con ácido acético a 4,5 - 5,0 y seguidamente es añadida la solución
5. de 25 partes de sulfato de cobre cristalizado en 100 partes de agua. Se agita durante una hora a 60 - 65°, luego se precipita con cloruro sódico el aminomonoazocolorante cuprificado, separándolo por filtración y lavándolo con solución de cloruro sódico. El colorante húmedo es disuelto en 500 partes
10. de agua y la solución es mezclada a 40 - 45° dentro de una hora con 18,5 partes de 2,4,6-tricloropirimidina. Mediante simultánea adición a gotas de solución de carbonato sódico es mantenido el pH de la mezcla reaccional a 6,5 - 7,0. Tan pronto que ya no se pueda comprobar grupos amino libre, el producto de condensación, consistente en una mezcla de 2,6-dicloropirimidinil-(4)-amino- y 4,6-dicloropirimidinil-(2)-amino-azocolorante, es precipitado con cloruro sódico, filtrado, lavado
15. con solución de cloruro sódico y secado al vacío a 60 - 70°. El colorante que contiene cobre representa un polvo oscuro que se disuelve en agua, dando color rojorrubí.
- 20.

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

25. 160° y enjabonando finalmente hirviendo durante 30 minutos, entonces se obtiene una intensa tintura rojorrubí de buena solidez a la luz y de buenas solidez a la humedad.

Se llega a colorantes similares, utilizando en el ejemplo anterior en lugar de las 25,2 partes de ácido 2-amino-6-carbometoxiamino-1-hidroxibencen-4-sulfónico la cantidad equi-

30.



232353

5. valente de ácido 2-amino-6-acetil- o -propionil-amino-1-hidro-  
 xibencen-4-sulfónico, o 2-amino-6-acetilamino-4-metil-1-hidro-  
 xibenceno, o en lugar de las 18,5 partes de 2,4,6-tricloropirimi-  
 dina la cantidad equivalente de 5-bromo-2,4,6-tricloropirimi-  
 dina, 2,4,5,6-tetracloropirimidina, 2,4,5,6-tetrabromopirimi-  
 dina, 5-acetil-2,4,6-tricloropirimidina, 5-nitrilo-2,4,6-triclo-  
 ropirimidina, o 2,4,6-tribromopirimidina.

10. Se obtiene colorantes que contienen cobre con propie-  
 dades similares también, si en el ejemplo anterior son reempla-  
 zadas las 30,3 partes de ácido 1-hidroxinaftalín-3,8-disulfó-  
 nico por una cantidad equivalente de uno de los componentes de  
 copulación relacionados en la tabla siguiente.

Colo- rante Nº	Componente de copulación	Tono de color en fibras ce- lulósicas
1	ácido 1-hidroxinaftalín-4,8-disulfónico	rojorrubi
2	ácido 1-hidroxinaftalín-3,6-disulfónico	"
3	ácido 1-hidroxinaftalín-4,6-disulfónico	"
4	ácido 1-hidroxinaftalín-4,7-disulfónico	"
5	ácido 2-hidroxinaftalín-3,6-disulfónico	"
6	ácido 2-hidroxinaftalín-4,7-disulfónico	"
7	ácido 2-hidroxinaftalín-4,8-disulfónico	"
8	ácido 2-hidroxinaftalín-5,7-disulfónico	"
9	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalín-2,4-di- sulfónico	violeta que tira a azul
10	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalín-2-sul- fónico	"
11	ácido 2-amino-8-hidroxinaftalín-3,6-di- sulfónico	gris que ti- ra a rojo.

282953



Colorante Nº	Componente de copulación	Tono de color en fibras ce- lulósicas
12	ácido 1,8-dihidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	violeta
13.	ácido 1-fenil-amino-8-hidroxi-naftalin-4,6-disulfónico	azul marino que tira a rojo
14	ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalin-1,7-disulfónico	rubí

E J E M P L O 2.

El colorante del ejemplo 1 (primer párrafo) puede ser obtenido también según el procedimiento siguiente:

5. La solución de sal de diazonio, preparada mediante diazotación de 24,6 partes de ácido 2-amino-6-acetil-amino-1-hidróxibencen-4-sulfónico con 6,9 partes de nitrito sódico en presencia de ácido clorhídrico es mezclada con la solución de 30 partes de carbonato sódico y 30,3 partes de ácido 1-hidroxi-naftalin-3,8-disulfónico en 200 partes de agua. Tan pronto que
10. esté terminada la copulación el colorante es precipitado con cloruro sódico, filtrado, lavado con solución de cloruro sódico diluido y otra vez disuelto en 500 partes de lejía de sosa al 5%. Se agita durante una hora a 90 - 95° hasta que estén saponificados los grupos acetil-amino. Entonces se ajusta el pH
15. de la solución a 40 - 45° con ácido acético a 6,5 - 7,0 y seguidamente se espolvorea dentro de una hora 18,5 partes de 2,4,6-tricloropirimidina en la misma. Por adición simultánea a gotas de solución de carbonato sódico el pH de la mezcla reaccional es mantenido a 6,5 - 7,0. Tan pronto que ya no se pueda com-
20. probar grupos amino libres el producto de condensación es precipitado con cloruro sódico, filtrado, y lavado con solución de cloruro sódico. El colorante húmedo es disuelto en 500 partes de agua caliente de 60°, mezclado con 30 partes de acetato

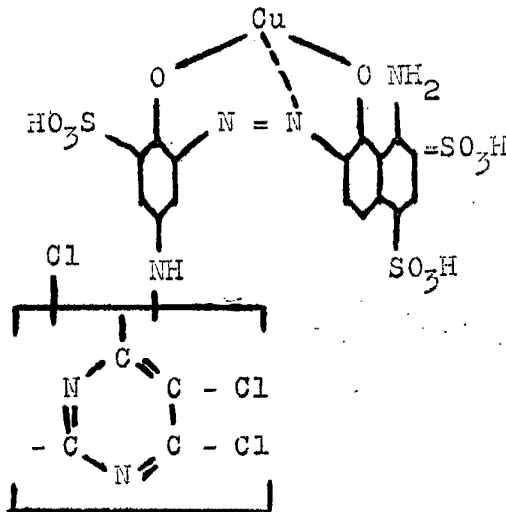


262953

sódico y seguidamente es añadida a gotas la solución de 25 partes de sulfato de cobre cristalizado en 100 partes de agua.

Se agita durante una hora a 60 - 65°, luego se precipita el monozocolorante cuprificado con cloruro sódico, se lo separa por filtración, se lo lava con solución de cloruro sódico y se lo seca al vacío a 60 - 80°. Se obtiene el mismo colorante como el ejemplo 1.

E J E M P L O 3.



24,6 partes de ácido 2-amino-4-acetilamino-1-hidroxibencen-6-sulfónico son diazotadas del modo usual en 200 partes de agua con 6,9 partes de nitrito sódico y 25 partes de ácido clorhídrico al 30%. El compuesto de diazonio es mezclado a 0 - 5° con una solución que contiene 31,7 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-2,4-disulfónico y 30 partes de carbonato sódico en 200 partes de agua. Tan pronto que esté terminada la copulación, el monozocolorantes es precipitado con 20% del volumen de cloruro sódico, separado por filtración y lavado con una solución de cloruro sódico al 20%. Para la saponificación del grupo acetilamino el colorante es amasado

5.

10.

15.



- con 500 partes de lejía de sosa al 5% a 90 - 95° durante 1 1/2 horas. Entonces el pH de la solución es ajustado a 60 - 65° mediante adición de ácido acético a 4,5 - 5,0. El conjunto es mezclado con la solución de 25 partes de sulfato de cobre cristalizado en 100 partes de agua y la mezcla es agitada durante
5. 1 hora a 60 - 65°. El monoazocolorante cuprificado entonces es precipitado con cloruro sódico, filtrado, lavado con solución de cloruro sódico y otra vez disuelto a 40 - 45° en 500 partes de agua. Entonces son adicionadas dentro de una hora 21,8 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina y el pH de la mezcla reaccional es mantenido a 6,5 - 7,0 por adición a gotas simultánea de una solución de carbonato sódico. Tan pronto que ya no son comprobables grupos amino libres, el nuevo colorante reactivo que consiste en una mezcla del 2,5,6-tricloropirimidinil-(4)-amino- y del 4,5,6-tricloropirimidinil-(2)-amino-azocolorante,
10. es precipitado mediante cloruro sódico, filtrado, lavado con solución de cloruro sódico diluída, y secado al vacío a 60 - 70°. Representa un polvo azul oscuro que se disuelve en agua, dando color azul.
15. Si se fulardea algodón con una solución al 2% de este colorante que contiene aún 5% de urea y 1% de carbonato sódico, a 50° luego se seca a 80°, a continuación aún se vaporiza durante 10 minutos a 100 - 110° y se enjabona hirviendo, entonces se obtiene una intensa, pura tintura azul de buena solidez a luz y lavado.
20. Se obtiene colorantes semejantes, utilizando en el ejemplo anterior en vez de las 24,6 partes de ácido 2-amino-4-acetilamino-1-hidroxibencen-6-sulfónico la cantidad equivalente de ácido 2-amino-4-carbometoxiamino-1-hidroxibencen-6-sulfónico,
25. o ácido 2-amino-4-propionilamino-1-hidroxibencen-6-sulfónico,
- 30.



262953

o en lugar de las 21,8 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina la cantidad equivalente de 5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina, 2,4,6-tricloropirimidina, 2,4,5,6-tetrabromopirimidina 5-acetil-2,4,6-tricloropirimidina, 5-nitrilo-2,4,6-tricloropirimidina, o 2,4,6-tribromopirimidina.

5.

Igualmente se llega a colorantes similares, utilizando en ejemplo anterior en lugar de las 31,7 partes de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalín-2,4-disulfónico la cantidad equivalente de uno de los componentes de copulación, relacionados en la tabla siguiente.

10.

Colorante Nº	Componente de copulación	Tono de color en fibras celulósicas
1	ácido 1-hidroxi-naftalín-3,8-disulfónico	violeta que tira a azul
2	ácido 1-hidroxi-naftalín-5,8-disulfónico	"
3	ácido 1-hidroxi-naftalín-4,6-disulfónico	"
4	ácido 1-hidroxi-naftalín-4,7-disulfónico	"
5	ácido 1-hidroxi-naftalín-5,7-disulfónico	"
6	ácido 2-hidroxi-naftalín-5,7-disulfónico	"
7	ácido 2-hidroxi-naftalín-3,6-disulfónico	"
8	ácido 2-hidroxi-naftalín-4,6-disulfónico	violeta
9	ácido 2-hidroxi-naftalín-4,7-disulfónico	"
10	ácido 2-hidroxi-naftalín-4,8-disulfónico	"
11	ácido 1-hidroxi-naftalín-4,8-disulfónico	violeta azulada
12	ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalín-2-sulfónico	azul
13	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalín-3,6-disulfónico	gris
14	ácido 1,8-dihidroxi-naftalín-3,6-disulfónico	azul
15	ácido 1-fenil-amino-8-hidroxi-naftalín-4,6-disulfónico	azul marino
16	ácido 1-hidroxi-naftalín-3,6,8-trisulfónico	azul
17	ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalín-1,7-disulfónico	violeta



262953

EJEMPLO 4.

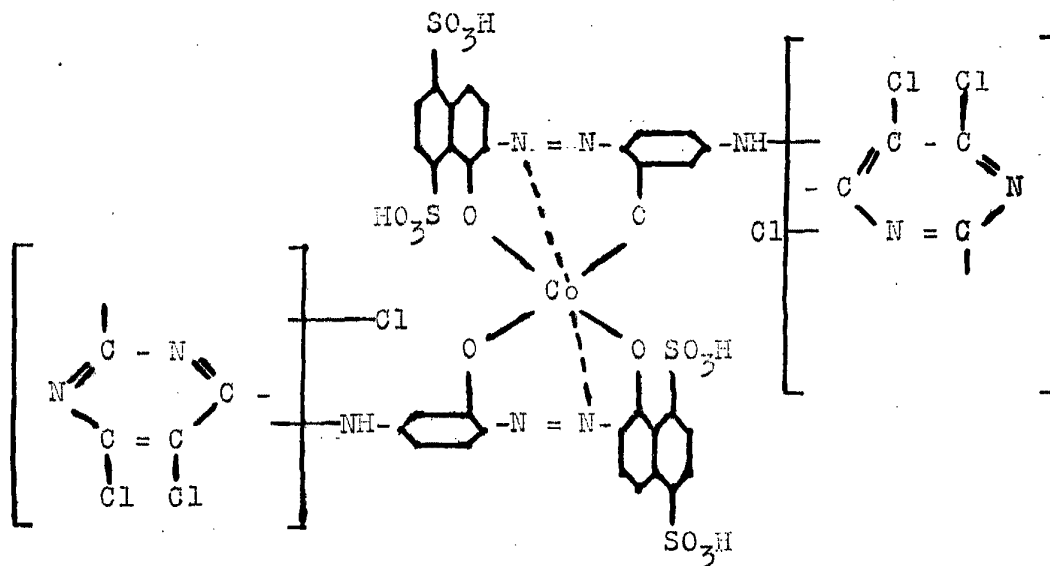
El colorante del ejemplo 3 (primer párrafo) puede ser obtenido también con arreglo al procedimiento siguiente:

5. 38,6 partes de la mezcla consistente por aproximadamente 2/3 en ácido 4- $\sqrt{2}$ ' $\sqrt{5}$ ' $\sqrt{6}$ '-tricloropirimidinil-(4')-amino $\sqrt{7}$ -2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico y por aproximadamente 1/3 en ácido 4- $\sqrt{4}$ ' $\sqrt{5}$ ' $\sqrt{6}$ '-tricloropirimidinil-(2')-amino $\sqrt{7}$ -2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico (preparado mediante condensación de ácido 2-acetilamino-4-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico con 2,4,5,6-tetracloropirimidina y subsiguiente saponificación de los grupos acetilamino con ácido clorhídrico acuoso al 10% a 90°) son diazotadas con 6,9 partes de nitrito sódico en presencia de ácido clorhídrico. El compuesto de diazonio es mezclado a 0 - 5° con una solución que contiene 31,7 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-2,4-disulfónico y 30 partes de carbonato sódico en 200 partes de agua. Tan pronto que esté terminada la copulación, el monoazocolorante es precipitado con un 20% del volumen de cloruro sódico, filtrado y lavado con una solución de cloruro sódico al 20%. El colorante a continuación es disuelto con 500 partes de agua a 60 - 65°. Se mezcla el conjunto con 30 partes de acetato sódico y con la solución de 25 partes de sulfato de cobre cristalizado en 100 partes de agua y se agita la mezcla durante 1 hora a 60 - 65°.
10. El monoazocolorante cuprificado entonces es precipitado con cloruro sódico, filtrado, lavado con solución de cloruro sódico y secado a 60 - 80° al vacío. Se obtiene el mismo colorante como se describe bajo el ejemplo 3.
- 15.
- 20.
- 25.



EJEMPLO 5.

262953



5. El diazocompuesto preparado de modo conocido a base de 15,4 partes de 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno es copulado en presencia de 30 partes de carbonato sódico a 5° con 30,3 partes de ácido 1-hidroxinaftalin-5,8-disulfónico en 300 partes de agua. Después de terminada la copulación la solución es calentada a 40 - 45° y mezclada con 43 partes de sulfuro sódico cristalizado. Se agita durante 60 minutos a 40 - 45°. Entonces el aminomonoazocolorante formado es precipitado con ácido clorhídrico, filtrado, y lavado con solución de cloruro sódico que

10. presenta acidez mineral. El colorante es otra vez disuelto bajo adición de acetato sódico a 40 - 45° en 500 partes de agua, la solución es mezclada con carbón animal y aclarada. Entonces la solución es calentada a 85°, mezclada con 12,4 partes de acetato de cobalto cristalizado y agitada durante 2 horas a 80 - 85°. A continuación el pH de la solución es ajustado con carbonato sódico a 6,0 - 6,5. Entonces se espolvorea en la misma 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 man-

15.



222953

- tenido por adición simultánea de solución de carbonato sódico a 6,0 - 6,5. Tan pronto que ya no se pueda comprobar grupos amino libres, el nuevo colorante que consiste en una mezcla de los 2,5,6-tricloropirimidinil-(4)-amino- y 4,5,6-tricloropirimidinil-(2)-amino-azocolorantes isómeros que contienen cobalto, es precipitado por adición de 20% en volumen de cloruro sódico, filtrado, y secado al vacío a 60-65°. El colorante representa un polvo violeta-negruzco que se disuelve en agua, dando color violeta.
- 5.
10. Si se fulardea algodón con una solución al 2% de este colorante que aún contiene por litro 20 gramos de carbonato sódico y 200 gramos de urea, a 50°, vaporizado el género impregnado durante 2 minutos a 100 - 110° y, finalmente, enjabonando hirviendo durante 30 minutos, entonces se obtiene una tintura violeta homogénea sólida al lavado.
15. Se obtiene colorantes similares, reemplazando en el ejemplo anterior las 21,8 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina por la cantidad equivalente de 5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina, 2,4,6-tricloropirimidina, o 2,4,6-tribromopirimidina, o si es aplicada, en vez del aminomonoazocolorante metalizado descrito, la cantidad equivalente de un aminomonoazocolorante que contiene metal que ha sido preparado a base de uno de los colorantes relacionados en la siguiente tabla de manera análoga.
- 20.



262053

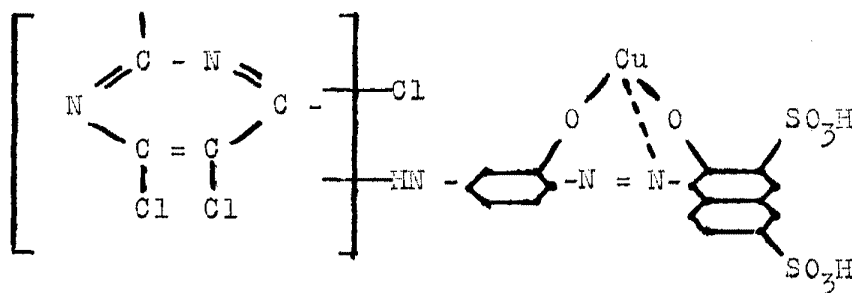
Colo- rante Nº	Diazocomponente	Componente de co- pulación	Metal en en lace com- plejo	Tono de color en fibras ce- lulósicas
1	5-nitro-2-amino-1- hidroxibenceno	ácido 1-hidroxi- naftalin-4,8-di- sulfónico	Cr	azul
2	"	ácido 2-hidroxi- naftalin-3,6- disulfónico	Co	violeta
3	"	ácido 1-amino-8- hidroxinaftalin- 2,4-disulfónico	Cr	verde azul lado
4	"	ácido 2-hidroxi- naftalin-4-sul- fónico	Co	violeta
5	"	"	Cr	"
6	5-nitro-2-amino-1- hidroxibencen-4- metilsulfona	ácido 1-hidroxi- naftalin-3,6-di- sulfónico	Cr	violeta azulado
7	"	ácido 1-hidroxi- naftalin-4,7-di- sulfónico	Co	violeta
8	5-nitro-2-amino-1- hidroxibencen-4- etilsulfona	ácido 1-hidroxi- naftalin-5,7-di- sulfónico	Co	"
9	"	ácido 2-hidroxi- naftalin-4,7-di- sulfónico	Cr	violeta azulado
10	"	ácido 2-hidroxi- naftalin-6-sul- fónico	Cr	"
11	5-nitro-4-cloro-2- amino-1-hidroxi- benceno	ácido 1-amino-8- hidroxinaftalin- 2-sulfónico	Co	azul
12	"	"	Cr	verde azulado
13	"	ácido 2-hidroxi- naftalin-8-sul- fónico	Cr	azul
14	"	"	Co	rubí
15	"	ácido 1-hidroxi- naftalin-5,8-di- sulfónico	Cr	azul



202353

16	5-nitro-4-metil-2-amino-1-hidroxiben ceno	ácido 1-hidroxinaf- talin-4-sulfónico	Co	violeta
17	"	ácido 1-amino-8-hi- droxinaftalin-2,4- disulfónico	Cr	verde azu- lado
18	"	"	Co	azul
19	"	ácido 2-hidroxinaf- talin-3,6-disulfó- nico	Cr	violeta azu- lado
20	"	ácido 1-hidroxinaf- talin-3,6,8-trisul- fónico	Cr	"

EJEMPLO 6.



16,8 partes de 5-nitro-2-amino-1-metoxibenceno son diazotadas con 6,9 partes de nitrito sódico en ácido clorhídrico diluido de la manera usual y copuladas en presencia de 30 partes de carbonato sódico con 30,3 partes de ácido 2-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico en 500 partes de agua. Tan pronto que haya quedado terminada la copulación, la solución es calentada a 40 - 45° y el grupo nitro es reducido con 43 partes de sulfuro sódico cristalizado mediante agitación durante una hora a 40 - 45°. El aminomonoazocolorante es precipitado con cloruro sódico, filtrado y disuelto a 80 - 85° en 500 partes de agua con edición de 50 partes de emoníaco al 25%. La solución de colorante es mezclada con carbón animal y aclarada, siendo seguidamente mezclada con 25 partes de sulfato de cobre



202953

- cristalizado, 25 partes de dimetilformamida y con ulteriores 50 partes de amoníaco al 25%. Se agita durante 6 horas a 80 - 85° hasta la terminación de la cuprificación. El aminomono-azocolorante metalizado es precipitado por cloruro sódico, filtrado a temperatura ambiente y lavado con solución de cloruro sódico diluido. El material de filtración es disuelto en 500 partes de agua a 40 - 45° y mezclado dentro de 3 horas con 21,8 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina, a cuyo efecto se mantiene mediante adición simultánea de solución de carbonato sódico el pH de la mezcla reaccional a 6,5 - 7,0. Tan pronto que ya no se pueda comprobar grupos amino libres es precipitado el nuevo colorante que consiste en una mezcla de los 2,5,6-tricloropirimidinil-(4)-amino- y 4,5,6-tricloropirimidinil-(2)-amino-azocolorantes isómeros, con cloruro sódico, siendo filtrado, lavado, con solución de cloruro sódico y secado al vacío a 60 - 65°. Representa un polvo rojo oscuro que se disuelve en agua, dando color rojorrubí.

- Si algodón o rayón cortado es estampado con una pasta, consistente en 30 partes del colorante anterior, 30 partes de carbonato potásico, 200 partes de urea 190 partes de agua y 450 partes de una solución de alginato sódico al 5%, a continuación vaporizado durante 10 minutos a 100-110°, o calentado durante 4 minutos a 140 - 160°, enjuagado y finalmente enjabonado hirviendo, entonces se obtiene estampaciones de un rojorrubí intenso de buena solidez a la luz y de buenas solideces a la humedad.

La tinta de estampación descrita es muy bien estable.

- Se llega a colorantes más azules con propiedades similares, si se utiliza en el ejemplo anterior en lugar de las



262953

16,8 partes de 5-nitro-2-amino-1-metoxibenceno la cantidad equivalente de 5-nitro-2-amino-1,4-dimetoxibenceno, o de 5-nitro-2-amino-1,4-dietoxibenceno, o la cantidad equivalente de 5-nitro-2-amino-4-metil-1-metoxibenceno. Si se utiliza en

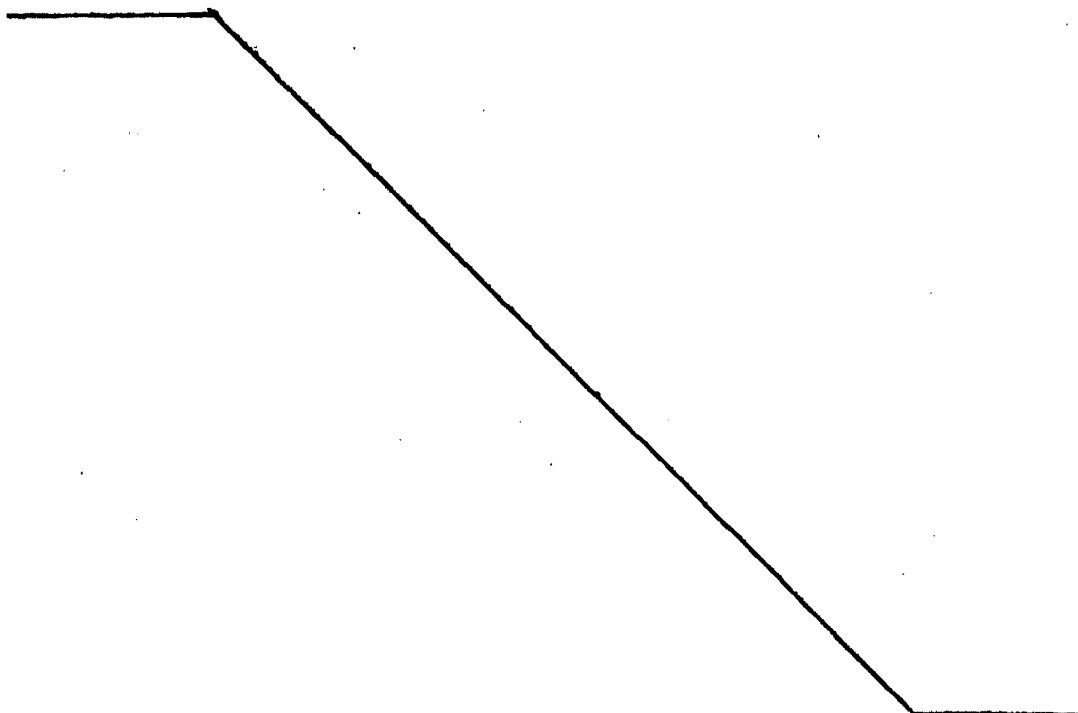
5.

el ejemplo anterior en vez de las 21,8 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina la cantidad equivalente de 5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina, 2,4,6-tricloropirimidina, o 2,4,6-tribromopirimidina, entonces se obtiene colorantes similares que dan en fibras celulósicas estampaciones de igualmente buenas solideces.

10.

Además, se llega a muy buenos colorantes, utilizando en el ejemplo anterior en lugar de las 30,3 partes de ácido 2-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico una cantidad equivalente de uno de los componentes de copulación relacionados en la tabla siguiente:

15.





262953

Colo- rante Nº	Componente de copulación	Tono de color en las fibras celulósicas
1	ácido 1-hidroxinaftalin-4,8-disulfónico	violeta
2	ácido 1-hidroxinaftalin-3,8-disulfónico	"
3	ácido 1-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico	"
4	ácido 1-hidroxinaftalin-5,7-disulfónico	rubí
5	ácido 2-hidroxinaftalin-5,7-disulfónico	"
6	ácido 1-benzoilamino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico	violeta que tira a azul
7	ácido 1-acetilamino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico	"
8	ácido 1-benzoilamino-8-hidroxinaftalin-4,6-disulfónico	"
9	ácido 1-acetilamino-8-hidroxinaftalin-4,6-disulfónico	"
10	ácido 1-fenilamino-8-hidroxinaftalin-4,6-disulfónico	azul marino
11	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-2,4-disulfónico	azul
12	ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-1,7-disulfónico	violeta
13	ácido 1-carbometoxiamino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico	"
14	ácido 1-carbometoxiamino-8-hidroxinaftalin-4,6-disulfónico	"
15	ácido 1-hidroxinaftalin-3,6,8-trisulfónico	"
16	ácido 1-propionilamino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico	violeta que tira a azul

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, 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.

- 24 -



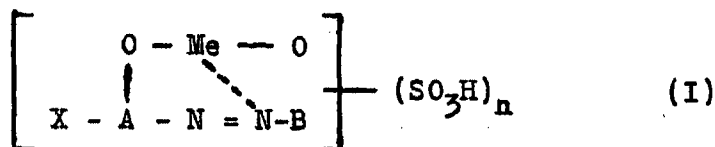
26 295 3

N O T A

Descrito el invento se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente suiza Nº 81 448 del 4 de Diciembre de 1959:

1. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos, de fórmula general I

5.



en la que significan

X un grupo diazinilamino, cuyo radical orgánico contiene por lo menos un sustituyente lábil que reacciona con álcalis bajo arrastre del par de electrones de enlace,

10.

A un radical de la serie de los bencenos, a lo sumo binuclear, eventualmente substituído ulteriormente, que contiene el oxioxígeno en posición orto con respecto al enlace azoico,

15.

B un radical de la serie de las naftalinas, eventualmente substituído ulteriormente, que contiene el oxioxígeno en posición orto con respecto al enlace azoico,

Me un metal pesado de los números atómicos 24 a 29 que puede contener coordinados aún otros formadores de complejo, y

20.

n un índice positivo de número entero de 1 hasta a lo sumo 5,

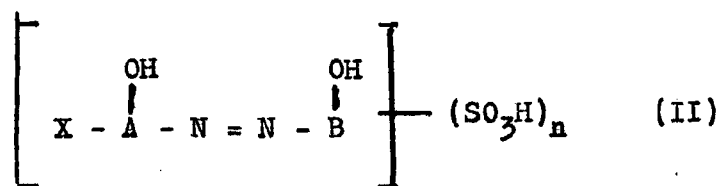


262953

caracterizado porque se transpone un colorante correspondiente en el que X significa un grupo amino acilable, con un diazincompuesto que contiene por lo menos dos substituyentes lábiles, de tal manera que después de efectuada la azinilación del colorante, todavía está presente por lo menos un grupo reaccionable.

5.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque se trata un colorante de fórmula general II



en la que los símbolos A, B, X y n tienen los significados indicados en la fórmula I, con un medio que cede metal pesado.

10.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como medio de azinilación un compuesto de pirimidina que contiene por lo menos tres átomos de halógeno enlazados por anillo.

15.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza como medio de azinilación la tri- o tetracloropirimidina.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza un colorante azoico de fórmula general I, o bien II, de tal naturaleza en que A significa un radical benceno que contiene el grupo amino acilable y azinilizado enlazado en posición orto o para y al mismo tiempo un grupo de ácido sulfónico en posición para o bien orto con respecto al oxioxígeno.

20.

25.



5. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza un azocolorente de fórmula general I o bien II en que A significa un radical benzeno que contiene enlazado el grupo amino acilable, o bien azinilizado, en posición para con respecto al azonitrógeno que igualmente se halla en posición para con respecto al oxioxígeno eventualmente substituído.
10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque n significa el número 2 o 3.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque Me significa un átomo de cobre, cobalto o cromo.
15. 9. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 26 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 de Diciembre de 1960.

J.R. GEIGY A.G.

p. a.

JAIMÉ ICERN MIRALLES  
P.P.

R/rm  
tr:jpt