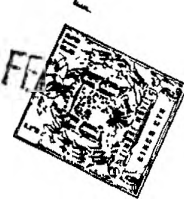


PATENTE DE INVENCION

Le. A 6514-Sp.

274353 66



*Memoria Descriptiva*

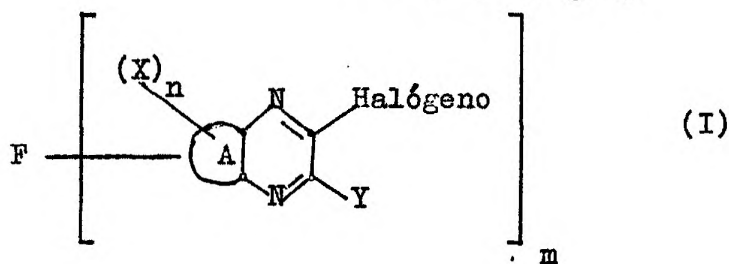
*sobre:*

" Procedimiento para la obtención de colorantes "

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, domiciliada en  
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a  
nuevos y valiosos colorantes de la composición gene-  
ral

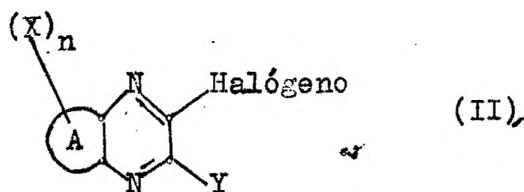
-2-274353



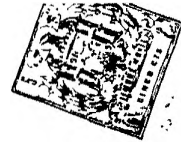
En esta fórmula significan, F el resto de un colorante orgánico, A un anillo carbocíclico o heterocíclico de cinco o seis miembros, X está por hidrógeno o un sustituyente, Y por hidrógeno, halógeno o un resto orgánico, "Halógeno" por un átomo de halógeno, m significa un número entero y n un número entero de 1 hasta 3.

Los colorantes pueden pertenecer a las más distintas clases, por ejemplo a la serie de los colorantes mono- ó poliazoicos libres de metal o metálicos, colorantes azaporfínicos libres de metal o metálicos, preferentemente los colorantes ftalocianínicos, a los colorantes de antraquinona, oxacina, dioxacina, trifenilmetano, nitro, azometina, benzantrona y dibenzantrona, así como los compuestos de condensación policíclicos de estos últimos.

En los colorantes de la fórmula general (I) puede el resto



estar ligado directamente o a través de cualquier miembros puente a la molécula de colorante. Entre los



-3- 274353

- miembros puente se pueden mencionar por ejemplo los grupos de sulfonamida, sulfonilamino, carbonamida, carbonilamino, alquileno, aralquileno, arileno, amino, alquilenamino, aralquilenamino, arilenamino, amino,
5. en caso dado sustituido por arilo, alquilo, aralquilo, o acilo, grupos de bisacilimida, tal como los grupos de bis-sulfonilamida y grupos de sulfonil-carboxilimida o sulfonil-triacinil, resp. pirimidinilimida, además agrupaciones de urea y uretano,
10. de anillo heterociclicos, tal como restos de triacilamino y pirimidinilamino, que también pueden mostrar átomos de halógeno reaccionables, así como átomos de oxígeno y azufre y la agrupación azo. El miembro puente puede ligar el resto F con el anillo A tanto a través de dos, como también a través de 3 lugares de unión, pudiéndose, en el último de los casos, reaccionar un anillo 5 ó 6 condensado al anillo A con átomos de halógeno intercambiables (por ej. el compuesto IV) con los colorantes que contienen grupos de
15. amino.
- 20.

- Como sustituyente X entran entre otros en consideración: restos de alquilo, aralquilo y arilo en caso dado sustituidos, sustituyentes del ácido sulfónico, carbónico, de halógeno, tal como sustituyentes de cloro y bromo, además grupos nitro, hidroxilo, alcoxi, ciano, sulfón y sulfonamida en caso dado sustituida, agrupaciones de éster de ácido, tal como grupos del éster sulfónico y carbónico, y similares. Como sustituyentes de halógeno en el resto piracínico
25. tienen especial interés los sustituyentes de cloro y
- 30.



-4- 274353

- bromo. En el caso de que Y represente un resto orgánico, éste puede ser de cualquier clase, por ej. un grupo alquílico, en caso dado sustituido, un grupo alquílico, aralquílico, arílico o acilamínico, un grupo alquilo- ó arilsulfonilamino, además, restos de compuestos hidroxil alifáticos o aromáticos o compuestos de mercapto. Naturalmente, Y puede estar también por el resto de un componente colorante, es decir, de un colorante cualquiera.
- 5.
10. Los nuevos colorantes de la fórmula (I) pueden, según la clase de sus sustituyentes, ser tanto solubles en agua como de difícil solubilidad en agua o insolubles. El resto F puede contener los sustituyentes usuales en los colorantes existentes en cada caso, tales como agrupaciones de ácido sulfónico, carbónico, grupos de sulfonamida, en caso dado sustituida, de sulfón, alquiloamino, aralquiloamino, ariloamino, acilamino, nitro, ciano, halógeno, hidroxil, alcoxi, azo y similares. Los colorantes pueden presentar además
15. más ulteriores agrupaciones aptas para la fijación, tales como grupos de mono- ó dihalógeno-triacinilamino, mono-, di- ó trihalógenopirimidinilamino, ácido sulfónico esterizado-oxalquilamida y oxalquilsulfón, grupos de sulfofluoruro, halogenoalquilamino y halogeno-
20. acilamino, uretano, grupos de halogenoalquiluretano sin saturar, epóxido, isotiocianato, isocianato y similares.
- 25.

- Los nuevos colorantes se pueden preparar según múltiples principios de preparación. Así se
30. pueden, por ejemplo, reaccionar colorantes que contengan



- gan grupos de amino o amida o productos previos de colorantes, que muestren un átomo de hidrógeno reaccionable en el átomo de nitrógeno amínico resp. amídico, con compuestos de la fórmula general (II) que
5. el núcleo aromático o heterocíclico A contienen una agrupación reaccionable, por ej. una agrupación de halogenuro del ácido carbónico, halogenuro del ácido sulfónico o agrupación de isocianato, y, en el caso de emplearse productos previos de colorantes, transformar estos en forma adecuada en los colorantes finales deseados. Por el contrario, los colorantes o productos previos de colorantes que contienen agrupaciones reaccionables, por ej. en forma de grupos de halogenuro del ácido sulfónico, halogenuro del ácido carbónico, grupos de uretano, éster, halógenoalquilo y agrupaciones similares, se pueden reaccionar con tales compuestos de la fórmula (II) que en el núcleo A aromático o heterocíclico muestren una agrupación de amida o amino con hidrógeno reaccionable y a su vez, siempre que se empleen productos previos de colorantes, reaccionar estos a los colorantes finales deseados. Especialmente para la obtención de los colorantes que contienen grupos azo se tiene la ulterior posibilidad de emplear compuestos de la fórmula general (II) que en el núcleo A estén sustituidos por un grupo amínico diazoable como componente diazo, copulando estos, en la forma usual, con componentes de copulación cualquiera y en esta forma emplearlos para la síntesis de los colorantes mono- ó poliazocicos.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

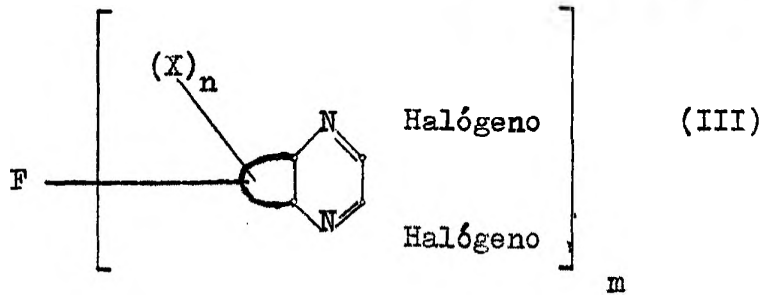


- Al emplear otros principios distintos a los anteriormente descritos, por ejemplo bajo la formación de agrupaciones de oxígeno, azufre o éster de ácido, se obtienen, según métodos preparativos igualmente conocidos, una serie de ulteriores colorantes de la fórmula general (I). Los colorantes en los cuales el resto de la fórmula (II) está directamente ligado a F se pueden preparar, por ej. en la serie de los compuestos azo, diazoando un compuesto aminoarílico, que contenga el núcleo, arílico a través de una unión carbono-carbono directamente unido con un núcleo arílico A del compuesto de la fórmula general (II), y de ser posible se copula con el componente azo.
5. Según el número de las agrupaciones reaccionables que para la reacción de transformación entran en consideración en el resto de colorante o en los productos previos de colorante, se pueden introducir una o varias agrupaciones de la fórmula general (II) en los colorantes. En la mayoría de los casos el número m no sobrepasará de 4, pero también se pueden sintetizar colorantes, especialmente aquellos de estructura de mayor molecularidad, con más de 4 por ej. hasta 8 agrupaciones de la fórmula (II).
10. Los productos intermedios de la fórmula (II) se conocen en parte por la literatura (véase por ej. Química aplicada, 1960, 72, Pág. 973). De estos se pueden obtener una parte de los productos, utilizables para los distintos métodos de reacción, mediante la ulterior introducción de los correspondien-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



-7- 274353

- tes grupos reaccionables, por ej. por sulfoclorificación. Por lo general es sin embargo ventajoso introducir los grupos deseados, por ej. los grupos de ácido carbónico resp., cloruro del ácido carbónico,
5. nitro, amino, amida o acilamino, ya antes del cierre del anillo, por ej. al derivado quinoxalínico en el núcleo aromático A del compuesto o-arilendiamínico. En este caso se parte por ej. de un ácido 1,2-diaminobenzoico ó sulfónico o de un compuesto
10. triaminobenzóico (con por lo menos dos grupos amínicos en la posición o) resp. un derivado sustituido o acilado en el grupo amínico en cuestión, éste se reacciona con ácido oxálico, bajo desarrollo de un anillo quinoxalínico, y los grupos hidroxí libres
15. se transforman, en caso dado después de una modificación de los sustituyentes contenidos en el núcleo A, en sustituyentes de halógeno, por ej. en el caso de un grupo nitro después de la reducción, A veces es también posible unir la transformación de los grupos hidroxílicos en átomos de halógeno en una sola etapa
20. del procedimiento, con la transformación, en caso dado deseada, de un sustituyente contenido en el núcleo A, por ej. de un grupo amínico, transformando por ej. el compuesto díoxi, que contiene el grupo amínico, con fosgeno en presencia de formamida dimetílica en el correspondiente compuesto de dihalógeno que contiene el correspondiente grupo de isocianato. Uno de los dos
25. sustituyentes de halógeno en el anillo piracínico puede transformarse en los productos previos o también, después del desarrollo del colorante,
- 30.



en el resto de un compuesto orgánico reaccionando en este lugar por ej. con compuestos alifáticos, aromáticos o heterocíclicos de amino, hidroxilo o mercapto.

5. Del gran número de colorantes que se obtienen según el presente procedimiento son de acceso especialmente fácil aquellos productos que se derivan de los colorantes azoicos que contienen grupos amínicos de la serie benzol-azo-benzólica, benzol-azo-naftalínica, naftalin-azo-naftalínica, benzol-azo-aminopirazólica y pirazolónica, tal como de la serie hetero-azo-arílica y de la serie aminoantraquinónica con grupos amínicos en el núcleo y/o ligados externamente, mediante reacción con los compuestos de la fórmula (II) que en el núcleo arílico A muestran una agrupación reaccionable, por ej. un grupo de cloruro del ácido carbónico, de cloruro del ácido sulfónico, de isocianato, uretano, halogenotriacilamino, halógenopirimidinilamino ó también un grupo de dicloroquinoxalínilo o dicloroquinoxalínilmetileno. Igualmente se pueden ligar en forma sencilla un colorante que contiene grupos amínicos o un producto previo de colorantes, con medios de acilización polifuncionales, con
- 10.
- 15.
- 20.

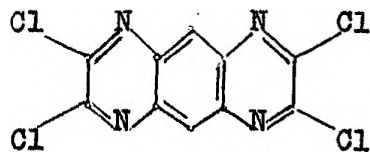


una dicloroquinoxalina que contenga grupos amínicos, por ej. reaccionando la componente de partida, que contiene grupos amínicos, con fosgeno halogenuros del ácido dicarbónico aromáticos o alifáticos, cianurohalogenuros o di-, tri- o tetrahalogenopirimidina.

5.

Un caso especial de la unión del resto de la fórmula (II) con el colorante se logra si se parte de un derivado de dihalogenoquinoxalina con un resto de dihalógenopiracina condensado, por ej. uno de la fórmula

10.



y en éste, por lo menos uno de los átomos de halógeno reaccionables, se condensa con un colorante, que contenga grupos amínicos, o un producto previo de colorante.

15.

Es innecesario entrar en detalles sobre el gran número de los componentes iniciales utilizables.

Los nuevos colorantes son productos extraordinariamente valiosos que son excelentemente adecuados para las más distintas finalidades de aplicación. Como compuestos solubles en agua encuentran un interés preferentemente para el teñido de materiales textiles nitrogenosos y que contengan grupos hi-

20.



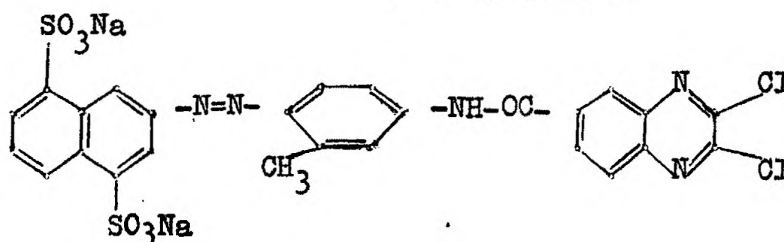
droxílicos, especialmente de celulosa nativa o regenerada, lana, seda, fibras sintéticas de poliamida y poliuretano.

EJEMPLO 1 -

5. A la solución de 34,7 partes de sodio 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico y 7 partes de nitrito sódico en 300 partes de agua se le agregan, bajo enfriamiento con hielo, 28 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado y la mezcla se agita durante
10. 1/2 hora a 0-10°C. Después de haber retirado el ácido nítrico en exceso se agregan 10,7 partes de 3-amino-tolueno, disueltas en 10 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado y 150 partes de agua y la copulación se termina amortiguando el ácido clorhídrico
15. a un pH de 3-5. El colorante aminoazoico formado se precipita en forma de sal, se filtra en vacío, se lava y nuevamente se disuelve en 700 partes de agua bajo adición de sosa caústica a un pH de 7. La solución acuosa se mezcla entonces con 26,5 partes de cloruro
20. del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico (P.F. 116°C, P.E. 144°C/0,05 mm) disueltas en 100 partes de benzol, y se agita fuertemente. Por la reacción que se inicia se calienta la mezcla a 35-40°C; el ácido clorhídrico que se libera se amortigua con solución de so-
25. sa hasta que no se puede demostrar ningún grupo amino libre más. El colorante obtenido de la fórmula



274353



se precipita en forma de sal con 80 partes de sal común, se prensa, se lava y se seca a 40-50°C en vacío. Es un polvo amarillo que en agua se disuelve con color amarillo.

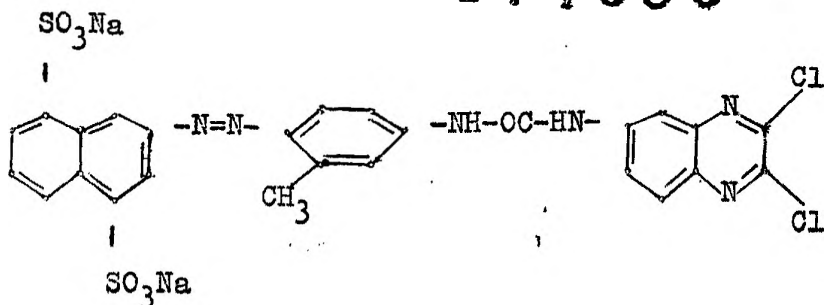
5. Si un tejido de celulosa se estampa con una pasta de estampación que en el kilo contenga 15 g del colorante, 100 g de úrea, 300 ml de agua, 500 g de espesamiento de alginato (60 g de alginato sódico por kg de espesamiento), 2 g de hidróxido sódico y
10. 10 g de sosa y que con agua se completó a 1 kg, se seca, durante 8 minutos se vaporiza a 105°C, se enjuaga con agua caliente y se saponifica hirviendo, entonces se obtiene una estampación fuerte, amarilla tirando a rojo, de buena solidez al lavado y a la luz.

15. EJEMPLO 2 -

- Si 46 partes del colorante aminomonoazoico del ejemplo 1 se agitan en solución acuosa con una solución de 25 partes de 2,3-dicloroquinoxalina-6-isocianato en benzol a un pH de 7 - 7,5 (amortiguador de fosfato) hasta que no se pueda demostrar ningún grupo amínico más libre, entonces se obtiene, después de precipitar como sal, exprimir y secar, un colorante amarillo de la fórmula
- 20.



274353



con el que tejidos de algodón en flota larga se pueden teñir en tonalidades amarillas tirando a rojo, sólidas al lavado y a la luz en la forma siguiente:

- 50 gramos de madeja de algodón se tiñen en 1 litro de flota de teñido que contiene 1,5 g del colorante de arriba, aumentando la temperatura en el plazo de 30 minutos de 20°C a unos 80°C, agregando mientras tanto en total 50 g de sal común en varias porciones, agregando a continuación 20 g de fosfato trisódico y tratando durante 60 minutos a esta temperatura. Después de enjuagar, saponificar hirviendo y secar se obtiene un teñido amarillo tirando a rojo de buena solidez al mojado, frote y a la luz.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 3 -

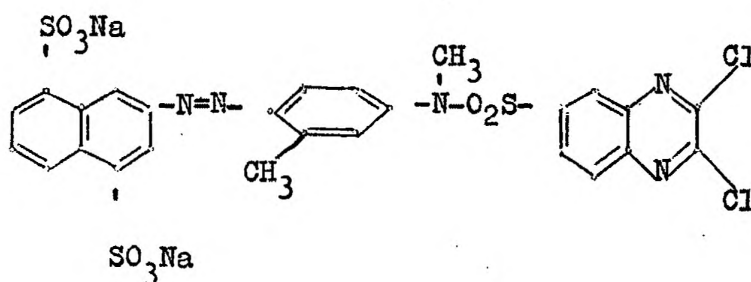
15. 46 partes de un colorante monoazoico, obtenido según las indicaciones en el ejemplo 1 mediante copulación de ácido 2,-aminonaftalin-4,8-disulfónico diazoado sobre 3-metilo-amino-tolueno, se disuelven en 300 partes de agua de 50°C con un pH de 7-8 y en presencia de acetato sódico en exceso o carbonato de calcio se mezcla a 50-70°C, en porciones, con un total de 30-35 partes de cloruro 2,3-dicloro-quinoxalina-6-sulfónico finamente pulverizado del
- 20.



-13-

77353

P.F. 86-87°C y se agita a esta temperatura hasta que una prueba, al acidificar, no muestre ningún cambio de color más. El colorante obtenido de la fórmula



5. se precipita en forma de sal, se aspira, se lava y se seca.

10. Se impregna tejido de algodón con una solución de 20-25°C, que por litro de flota contiene 20 g del colorante de arriba y 0,5 g de un medio reticulador no ionógeno (por ej. un alcohol oleílico polioxietilenado) así como 150 g de úrea y 15 g de bicarbonato sódico. A continuación se exprime el tejido entre dos cilindros de goma hasta un contenido de humedad de aprox. 100%. Después de un secado intermedio a 50-60°C se calienta durante 10 minutos a
15. 140°C y el teñido así obtenido se enjuaga a fondo con agua caliente y se trata durante 20 minutos hirviendo con una solución que por litro contenga 5 g de jabón de Marsella y 2 g de sosa. Después de enjuagado y secado se obtiene un teñido amarillo tirando a rojo,
20. fuerte, de buena solidez al mojado, frote y a la luz.

En la tabla siguiente se han indicado



274353

-14-

los componentes diazocicos, los componentes de copulación y los componentes de reacción copulables con el grupo amínico de los cuales se pueden formar, según las indicaciones en los ejemplos 1-3, colorantes cuyas tonalidades - obtenidas según uno de los procedimientos de aplicación descritos - están asimismo indicados en la tabla.

5. Abreviaciones para los componentes de reacción:

- (A = cloruro del ácido 2,3-dicloroquinnoxalin-6-carbónico
- (B = 6-isocianato de 2,3-dicloroquinnoxalina
- (C = 6-sulfocloruro de 2,3-dicloroquinnoxalina



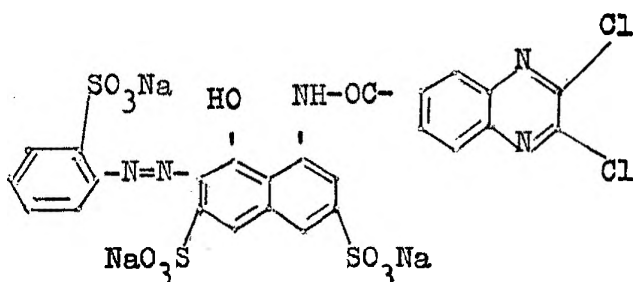
-15- 274353

| Ejemplo Nº. | Componente diazoico   | Componente de copulación               | Componente de reacción | Tonalidad               |
|-------------|---|--|------------------------|-------------------------|
| 4           | ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico                               | benzol 1-amino-2-me<br>toxi-5-metilico | A                      | Amarillo                |
| 5           | "   | "                                      | B                      | "                       |
| 6           | ácido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico                               | benzol-1-amino-3-me<br>tílico          | A                      | "                       |
| 7           | "   | "                                      | B                      | "                       |
| 8           | ácido-2-aminonaftalin-5,7-disulfónico                               | benzol 1-amino-3-me<br>tílico          | A                      | "                       |
| 9           | "   | "                                      | B                      | "                       |
| 10          | ácido 2-aminonaftalin-6,8-disulfónico                               | benzol 1-amino-3-me<br>tílico          | A                      | "                       |
| 11          | "   | "                                      | B                      | "                       |
| 12          | ácido 4-aminobenzol-3,4'-disulfónico                                | benzol 1-amino-3-me<br>tílico          | A                      | Amarillo-<br>smarronado |
| 13          | ácido 1-aminobenzol-4-sulfónico → ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico | "                                      | B                      | "                       |
| 14          | ácido 2-(3'-sulfo-4'-aminofenil)-6-metilo-benzotiazol-7-sulfónico   | "                                      | A                      | Amarillo                |
| 15          | ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico                               | 1-metilamino-3-metoxi<br>benzol        | C                      | "                       |
| 16          | "   | benzol 1-amino-3-ace-<br>tilamínico    | A                      | "                       |
| 17          | "   | Anilina                                | A                      | "                       |



EJEMPLO 18 -

- En la solución de 36,5 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico en 100 partes de agua se introducen, agitando bien, 26,5 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico finalmente pulverizado y, a 20-40°C, se agita amortiguando continuamente el ácido clorhídrico liberado a un pH de 6-7 hasta que no se pueda demostrar ningún grupo amínico libre más. El producto intermedio de colorante así obtenido cristaliza en agujitas amarillentas y después de diluir con 600 partes de agua y agregar 12 partes de sosa se copula con 17,5 partes de ácido 2-aminobenzosulfónico diazoado, disuelto en 200 partes de agua. El colorante formado a un pH final de aprox. 7, de la fórmula



- se precipita en forma de sal con 100 partes de sal común, se aspira, lava y a 40-50°C se seca en vacío. El colorante forma agujitas rojas de brillo metálico que, en agua, se disuelven fácilmente con color rojo.

Si un tejido de algodón o celulosa regenerada se tiñe o estampa con este colorante, se-



gún uno de los procedimientos descritos en los ejemplos 1-3, entonces se obtienen tejidos y estampaciones rojas tirando a azul, claras, de buenas solideces al mojado, frote y a la luz.

5. Resultados similares se obtienen también si se procede como en el procedimiento de aplicación del ejemplo 2 pero la adición de sal y el ulterior tratamiento de una hora con fosfato trisódico no se efectúa a 80°C sino a temperatura de ambiente (20-30°C). Los mismos vale para el modo de trabajo según el ejemplo 3 donde empleando 10 ml de sosa cáustica, 38<sup>g</sup>Bé, en lugar de los 15 g de bicarbonato sódico allí empleados, y almacenamiento durante 20 horas del tejido de celulosa exprimido con un contenido de humedad del 100%, a temperatura de ambiente, en lugar del secado intermedio y en lugar del calentamiento a 140°C también se obtienen tejidos rojos con las solideces arriba indicadas.
- 10.
- 15.

20. En la tabla siguiente se han indicado las tonalidades de color de ulteriores colorantes que se obtienen de los componentes diazo, componentes de acoplamiento asimismo mencionados y con el grupo amínico en el último componente de reacción ligable en forma análoga a lo indicado en el ejemplo 18 - ó también mediante reacción de los correspondientes colorantes aminoazoicos con los componentes de reacción - y que se pueden teñir o estampar según uno de los procedimientos arriba descritos sobre materiales de celulosa:
- 25.

30. Las abreviaciones para los componen-



-18- 274353

tes de reacción son iguales como en la tabla del ejemplo 3.

| Ejemplo nº | Componente diazoico  | Componente de copulación  | Componente de reacción | Tonalidad de color |
|------------|--|---|------------------------|--------------------|
| 19         | ácido 1-aminobenzol-2-sulfónico  | ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico                  | B                      | rojo               |
| 20         | "  | ácido 1-(3'-aminobenzol-amino)-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico | A                      | "                  |
| 21         | "  | "   | B                      | "                  |
| 22         | ácido 1-amino-2-carboxi-benzol-4-sulfónico   | ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico                  | A                      | "                  |
| 23         | ácido 1-amino-4-metilbenzol-2-sulfónico  | "   | A                      | "                  |
| 24         | ácido 1-amino-3-acetilaminobenzol-6-sulfónico  | "   | B                      | "                  |
| 25         | ácido 1-amino-3-(2'-[4"-sulfofenilamino]-4'-cloro-triacina-1',3',5'-il-6')-aminobenzol-6-sulfónico       | "   | A                      | "                  |
| 26         | ácido 1-aminobenzol-2-sulfónico  | ácido 2-amino-naftalin-5-hidroxi-7-sulfónico                      | A                      | naranja            |
| 26a        | ácido 1-amino-3-(2'-[4"-sulfofenilamino]-4'-metilamino-triacina-1',3',5'-il-6')-amino-benzol-6-sulfónico | ácido 2-amino-naftalin-5-hidroxi-7-sulfónico                      | A                      | "                  |



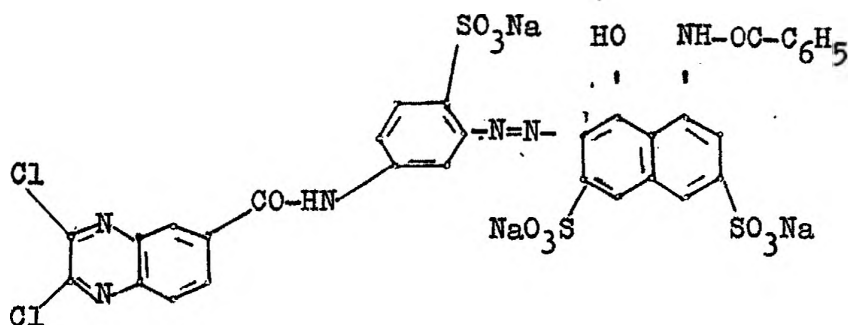
| Ejemplo n° | Componente diazoico                      | Componente de copulación                          | Componente de reacción | Tonalidad de color |
|------------|--|---|------------------------|--------------------|
| 27         | ácido 1-aminobenzol-2-sulfónico          | ácido 2-metilamino-naftalin-5-hidroxi-7-sulfónico | C                      | naranja            |
| 28         | ácido 1-amino-4-ace-tilamino-6-sulfónico | ácido 2-metilamino-naftalin-5-hidroxi-7-sulfónico | C                      | escarlata          |
| 29         | "  | ácido 2-aminonaftalin-5-hidroxi-7-sulfónico       | A                      | "                  |

EJEMPLO 30 -

En la solución de 21 partes de la sal sódica del ácido 1,3-diaminobenzol-6-sulfónico en 100 partes de agua se introducen, agitando bien, 26,5 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico finamente pulverizado y a 20-40°C se agita, amortiguando continuamente el ácido clorhídrico liberado a un pH de 6-7 hasta que una prueba al diazoar y copular sobre el ácido 1-hidroxi-naftalin-4-sulfónico dé un teñido claro, rojo tirando a amarillo. El producto intermedio de colorante formado se diazoa, después de agregar hielo, directamente con 7 partes de nitrito sódico y 28 partes de ácido clorhídrico concentrado y a continuación se reúne con una solución preparada de 47 partes de la sal sódica del ácido 1-benzoilamino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico y 12 partes de sosa en 200 partes de agua, con lo que



se efectúa la copulación al colorante de la fórmula



5. que se precipita en forma de sal, se aspira, se lava y a 40-50°C se seca en vacío. El colorante se disuelve fácilmente en agua con color rojo y dá, según uno de los procedimientos arriba descritos, teñidos y estampaciones rojas, tirando a azul, claras, sobre materiales de celulosa.

10. Si un tejido de fibras sintéticas de poliámidida se tiñe hirviendo durante una hora en proporción de flota 1:30 en un baño que contenga 2% del colorante arriba mencionado (referido al peso de la mercancía) y 2% de ácido fórmico (referido al peso de la mercancía a teñir) entonces se obtiene, después de enjuagar, un teñido rojo tirando a azul, claro, de buena solidez al mojado.

15. En la tabla siguiente se indican las tonalidades de color y el valor pH del medio de copulación de colorantes que se pueden obtener en forma análoga a lo indicado en el ejemplo 30 de un componente diazoico, que contiene otro grupo amínico preferentemente acilable, de un componente de copulación y de un componen

20.



-21- 274353

te de reacción copulable con el componente diazoico. Para el teñido y estampación de los materiales de celulosa con los colorantes de la tabla se pueden utilizar los procedimientos arriba indicados.

5. Las abreviaciones para los componentes de reacción son las mismas como en la tabla para el ejemplo 3.

| Ejemplo Nº | Componente diazoico                  | Componente de copulación  | Componente de reacción | pH del medio de copulación | Tonalidad de color |
|------------|--------------------------------------|---|------------------------|----------------------------|--------------------|
| 31         | ácido 1,3-diamino benzol-4-sulfónico | ácido 2-aminonaf talin-5,7-disulfónico  | A                      | 4-5                        | naranja            |
| 32         | ácido 1,3-diamino benzol-4-sulfónico | ácido 2-aminonaf talin-3,6-disulfónico  | A                      | 4-5                        | "                  |
| 33         | "                                    | ácido 2-aminonaf talin-6-sulfónico  | B                      | 4-5                        | "                  |
| 34         | "                                    | ácido 2-N-metilamino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico  | A                      | 4-5                        | "                  |
| 35         | "                                    | ácido 1-(2',4'-diclorotriacina-1',3',5'-il-6'-amino)-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico    | C                      | 7-8                        | rojo               |
| 36         | "                                    | ácido 1-(2',4'-dihidroxi-triacina-1',3',5'-il-6'-amino)-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico | B                      | 7-8                        | "                  |

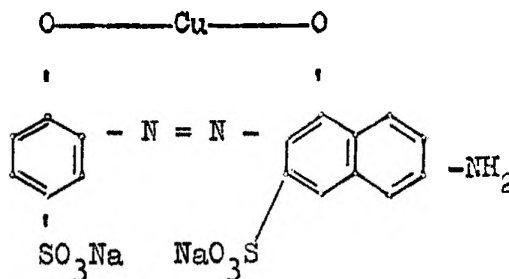


| Ejemplo N° | Componente diazoico                 | Componente de copulación  | Componente de reacción | pH del medio de copulación | Tonalidad de color |
|------------|-------------------------------------|---|------------------------|----------------------------|--------------------|
| 37         | ácido 1,3-diaminobenzol-4-sulfónico | ácido 1-(2',3'-dicloro-roquinoxalinoil-6'-amino)-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico | A                      | 7-8                        | rojo               |
| 38         | "                                   | ácido 2-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico  | A                      | 8                          | escarlata          |
| 39         | "                                   | ácido 1-acetilamino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico                              | B                      | 7-8                        | rojo               |
| 40         | "                                   | 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-pirazolon-5   | A                      | 6                          | amarillo           |
| 41         | "                                   | 1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-pirazolon-5                                 | A                      | 6                          | "                  |
| 42         | "                                   | 1-(5',7'-disulfonaftil-2')-3-metil-pirazolon-5                                      | A                      | 6                          | "                  |
| 43         | "                                   | 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-aminopirazol  | B                      | 6                          | "                  |
| 44         | ácido 1,4-diaminobenzol-3-sulfónico | ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico  | A                      | 4-4,5                      | rojo               |
| 45         | "                                   | ácido 2-acetilamino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico                                  | A                      | 6 - 7                      | escarlata          |
| 46         | "                                   | ácido 1-acetilamino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico                                  | B                      | 6 - 7                      | rojo               |

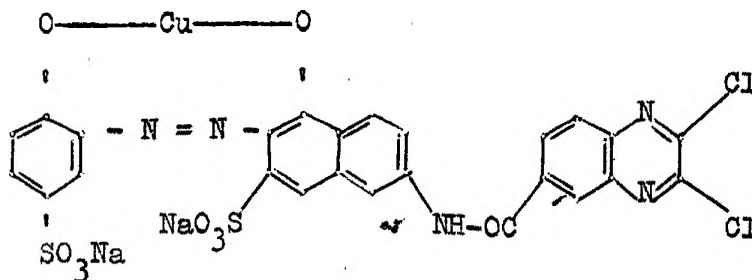


EJEMPLO 47 -

5. 51,6 partes del colorante obtenido por diazoación de ácido 1-hidroxi-2-amino-benzol-4-sulfónico y copulación sobre ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalín-7-sulfónico en agua/piridina en presencia de sosa y ulterior tratamiento con un medio cededor de cobre, de la fórmula



- se disuelven en 1500 partes de agua a un pH de 7. Agitando bien se introducen a 20-30°C, en porciones, 27 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico finamente pulverizado y el ácido clorhídrico que se forma se amortigua continuamente a un pH de 5-7. Cuando no se puede demostrar ningún grupo amínico libre se precipita en forma de sal el colorante de reacción formado de la fórmula
- 10.
- 15.





se exprime, se lava y se seca en vacío a 40-50°C.

Los tejidos de materiales de celulosa se pueden teñir o estampar con este colorante según uno de los procedimientos arriba indicados obteniéndose tonalida

5. des rubíes sólidas al mojado, frote y a la luz.

En la tabla siguiente se mencionan los complejos de metal pesado de otros colorantes amino-

10. azoicos y los componentes de reacción ligados con el grupo amínico, así como las tonalidades de color de estos colorantes sobre materiales de celulosa. La obtención de los colorantes aminoazoicos, sus complejos de metal y su reacción con los componentes de reacción se puede efectuar en forma análoga a lo indicado en el ejemplo 47.

15. Las abreviaciones para los componentes de reacción son como en la tabla del ejemplo 3.

| Ejemplo N° | Colorante aminoazoico  | Complejo del metal pesado ligado | Componente de reacción | Tonalidad de color   |
|------------|--|----------------------------------|------------------------|----------------------|
| 48         | ácido 1-hidroxi-2-amino-benzol-4,6-disulfónico<br>→ ácido 2-amino-5-hidroxi naftalin-7-sulfónico       | Cu                               | A                      | rubí                 |
| 49         | ácido 1-hidroxi-2-aminoben zol-4-sulfónico → ácido 2-etiloamino-5-hidroxinaf talin-7-sulfónico         | Cu                               | C                      | "                    |
| 50         | ácido 1-diazo-2-hidroxi-6-nitro-naftalin-4-sulfónico<br>→ ácido 2-amino-5-hidro xinaftalin-7-sulfónico | Cu                               | A                      | violeta              |
| 51         | "  | Cr                               | A                      | gris tirando a verde |

274353



| Ejemplo<br>Nº | Colorante aminoazoico  | Complejo del metal<br>pesado ligado | Componente<br>de reacción | Tonalidad<br>de color |
|---------------|--|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| 52            | ácido 1-diazo-2-hidroxi-6-nitronaftalin-4-sulfónico → ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-4-sulfónico  | Co                                  | B                         | negro tirando a rojo  |
| 53            | benzol 1-amino-2-hidroxi-5-metil-sulfónilico → ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico  | Cu                                  | A                         | violeta               |
| 54            | "  | Co                                  | A                         | gris                  |
| 55            | "  | Cr                                  | A                         | negro tirando a verde |
| 56            | ácido 1-amino-2-metilbenzol-4-sulfónico → benzol 1-amino-2-hidroxi-5-metílico → ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-4,6-disulfónico              | Cu                                  | B                         | azul                  |
| 57            | "  | Co                                  | B                         | gris                  |
| 58            | "  | Cr                                  | A                         | negro tirando a verde |
| 59            | (ácido 1-amino-2-clorobenzol-4-sulfónico → benzol 1-hidroxi-2-acetilamínico), saponificado → ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico | Cu                                  | A                         | azul marino           |
| 60            | "  | Co                                  | A                         | gris                  |
| 61            | ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-4-sulfónico ← ácido 1-hidroxi-2,6-diaminobenzol-4-sulfónico → benzol 1,3-dihidroxi                           | Co                                  | A                         | negro                 |



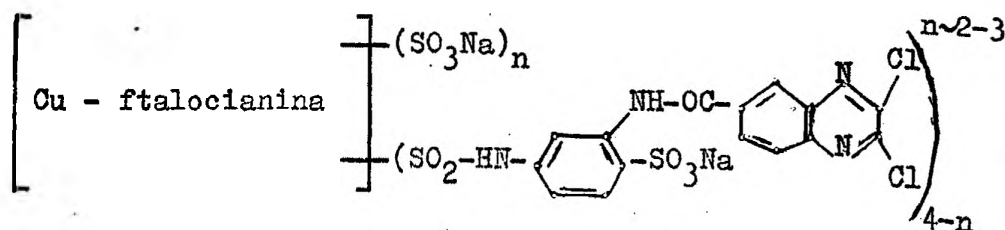
| Ejemplo<br>Nº | Colorante aminoazoico  | Complejo del metal<br>pesado ligado | Componente<br>de reacción | Tonalidad<br>de color |
|---------------|--|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| 62            | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-3,6-disulfónico ←<br>ácido 1-hidroxi-2,6-diamino-<br>benzol-4-sulfónico → 2-hi-<br>droxinaftalina | Co                                  | A                         | negro                 |
| 63            | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-4-sulfónico ← ácido<br>1-hidroxi-2,6-diaminobenzol-<br>-4-sulfónico → 3-metilopi-<br>razolon-(5)  | Co                                  | A                         | "                     |

EJEMPLO 64 -

- 96 partes (referido al 100% de mercancía) de tetrasulfocloruro de ftalocianina de cobre, obtenida recientemente en forma usual por reacción de ácido clorosulfónico y cloruro tionílico sobre ftalocianina de cobre, o del tetrasulfocloruro de ftalocianina de cobre, obtenido de ácido 1-sulfo-benzol-3,4-dicarbónico a través del correspondiente ácido tetrasulfónico de ftalocianina de cobre, se suspenden en forma de una torta de aspiración bien lavada, húmeda, en 500 partes de agua y 500 partes de hielo, la solución de 50 partes de la sal sódica del ácido 1,3-diaminobenzol-4-sulfónico en 500 partes de agua es agregada y el pH se ajusta con sosa a 8,5. La suspensión se agita durante 24 horas a temperatura de ambiente, y, mediante la adición de sosa, se mantiene el pH siempre a 8,5. El producto de condensación obtenido



- se precipita mediante la adición de sal común, se aspira, se lava y después se vuelve a disolver neutro en 1000 partes de agua. En la solución azul se gotea, agitando intensamente, la solución de 80 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico en 300 partes de benzol y, amortiguando continuamente el ácido clorhídrico que se libera con solución de sosa a 5-7, se agita a 30-40°C hasta que no se pueden demostrar más grupos amínicos libres. El colorante reactivo así obtenido, de la fórmula
- 5.
- 10.



- se precipita en forma de sal, se lava y a 30-40°C se seca en vacío: Es un polvo azul oscuro, que en agua se disuelve con color azul, y tiñe el algodón y la celulosa regenerada, según uno de los procedimientos de teñido o estampación arriba indicados, en tonalidades azules de buena solidez, al mojado, al frote, y a la luz.
- 15.

- Un colorante similar se obtiene si, en lugar de las 50 partes de la sal sódica del ácido 1,3-diaminobenzol-4-sulfónico, se emplean 40 partes de la sal sódica del ácido 1,4-diaminobenzol-2-sulfónico y, en lugar de 80 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico, 60 partes de 2,3-dicloroquinoxalina-6-isocianato, disueltas en 300 par
- 20.

tes de benzol y al agitar la solución de 2,3-dicloroquinoxalina-6-isocianato benzólica con la solución del colorante amino-ftalocianínico se mantiene un pH de 7 - 7,5 (amortiguador de fosfato).

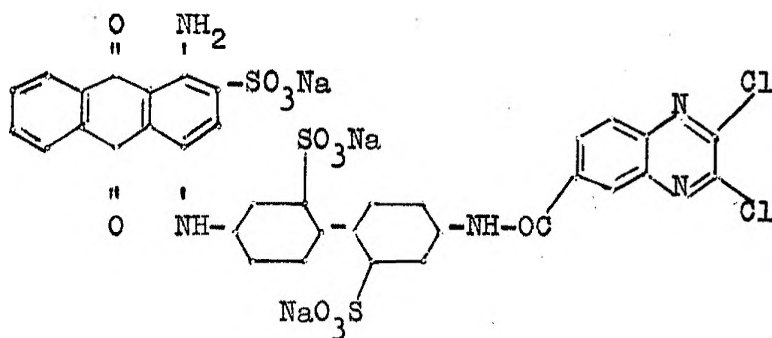
5. En lugar de las 96 partes de tetrasulfocloruro de ftalocianina de cobre se pueden - en igual forma de trabajo como en el ejemplo 64 - introducir también 87 partes (referidas a 100% de mercancía) del trisulfocloruro de ftalocianina de cobre o de níquel,
10. que se obtienen por reacción de ácido clorosulfónico sobre ftalocianina de cobre o de níquel en forma de torta de aspiración húmeda, bien lavada con agua de hielo; se obtienen entonces colorantes reactivos de igual tinte claro de azul.
15. También si se trabaja como indicado en el ejemplo 64 pero partiendo de 87 partes de trisulfocloruro de ftalocianina de cobre y, en lugar de 50 partes de la sal sódica del ácido 1,3-diaminobenzol-4-sulfónico, se emplean 90 partes de la sal sódica
20. del ácido 4,4'-diamino-difenil-2,2'-disulfónico o 90 partes de la sal sódica del ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico, se obtienen colorantes reactivos que tñen materiales de celulosa en tonalidades claras azules sólidas al mojado, al frote y
25. a la luz.
- Si se parte de la 4',4'',4''', 4''''-tetrafenil-Cu-ftalocianina entonces se obtiene, después de la sulfoclorización y reacción con ácido 1,3-fenileno-diamina-4-sulfónico y acilización con ácido 2,3-
30. dicloroquinoxalina-6-carbónico, un colorante reacti-



vo que tiñe materiales de celulosa, en presencia de medios ligadores de ácido, en tonalidades verdes claras, sólidas al mojado y a la luz.

EJEMPLO 65 -

- 5. Se disuelven 71 partes del colorante aminoantraquinónico, obtenido por reacción de ácido 1-amino-4-bromo-antraquinona-2-sulfónico con ácido 4,4'-diamino-difenil-2,2'-disulfónico en exceso, en 700 partes de agua, a 20-30°C se introducen, agitando bien 27 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carbónico bien pulverizado y, mediante la adición continua de solución de sosa, se mantiene un pH de 6 - 7. Cuando no se pueda demostrar ningún grupo amínico libre más se precipita en forma de sal el colorante formado de la fórmula
- 10.
- 15.



se aspira, se lava y a 40°C se seca en vacío. Este tiñe la celulosa regenerada y el algodón, según uno de los procedimientos arriba descritos, en tonalidades azules sólidas al mojado, frote y a la luz.

- 20. Si se procede como indicado en el ejemplo 65, pero en lugar de las 71 partes del material de partida allí indicado se emplean cantidades equi-



valentes de uno de los derivados siguientes del ácido 1-amino-4-(aminoarilamino)-antraquinona-2-sulfónico, se obtienen colorantes similares cuyas tonalidades azules tienen propiedades parecidas a las del colorante

- 5. antes mencionado: ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-sulfofenilamino)-antraquinona-2-sulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinona-2,6-disulfónico, mezcla isómera de ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino-antraquinona-2,5- resp. 2,8-disulfónico, mezcla isómera de ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-sulfofenilamino)-antraquinona-2,5- resp. 2,8-disulfónico, mezcla isómera de ácido 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinona-2,5- resp. 2,8-disulfónico, ácido 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinona-2,6-disulfónico, ácido 1-amino-(3'-amino-4'-sulfofenilamino)-antraquinona-2-sulfónico. Con ácido 1-amino-4-(4'-[4"-amino-2"-sulfofenil]-7-amino-fenil)-antraquinona-2,6-disulfónico se obtienen colorantes de reacción que tiñen gris tirando a azul.

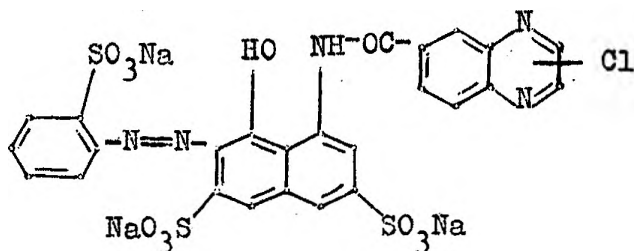
EJEMPLO 66 -

- 20. Si se procede como en el ejemplo 47, pero en lugar del colorante aminomonoazoico cuproso allí empleado se parte de la cantidad equivalente del complejo de cromo del colorante aminoazoico que se obtiene por copulación de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-clorobenzol-5-sulfónico diazoado con 1-[3'-(3"-aminofenilo)]-7-sulfonilimido-sulfonil-fenil-3-metil-pirazolon-(5), entonces se obtiene un colorante reactivo que tinte materiales de celulosa, según alguno de los procedimientos arriba indicados, en tonalidades marrón-amarillas
- 25. de buena solidez al mojado, al frote y a la luz.
- 30.



EJEMPLO 67 -

- En la solución de 36,5 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico en 200 partes de agua se introducen, agitando bien, 23 partes de cloruro del ácido 3- ó 2-monocloroquinioxalina-6-carbónico del P.E.<sub>0,28</sub>:138-139°C y a 40°C, amortiguando continuamente el ácido clorhídrico que se forma a un pH de 3 - 6 se agita hasta que no se demuestre ningún grupo amínico libre más, lo que dura unos 15 - 20 minutos. La solución clara del producto intermedio de colorante así obtenido se copula bajo adición de 12 partes de sosa, disueltas en 100 partes de agua, a 5- 10°C y un pH de 6,5 - 7,5 con 17,5 partes de ácido 2-aminobenzolsulfónico diazoado en 200 partes de agua. El colorante rojo formado está en parte cristalizado y se separa mediante la adición de 50 partes de sal común. Después de aspirar, lavar con solución de sal común diluída y secar a 40-50°C en vacío se le obtiene en forma de un polvo, fácilmente soluble en agua con color rojo, de la fórmula



Tejido de algodón se impregna con una solución de 20-25°C, que por litro de flota contenga 25 g del colorante de arriba y 0,5 g de un medio de reticulación no ionógeno (por ej. un alcohol oleílico



- polioxoetilado), 150 g de úrea y 20 g de carbonado sódico. Seguidamente se exprime el tejido entre dos cilindros de goma a un contenido de humedad del 100% aproximadamente. Después del secado intermedio a
5. 50-60°C se calienta durante 10 minutos a 140°C y el teñido así obtenido se enjuaga a fondo con agua caliente y se trata durante 20 minutos hirviendo con una solución que por litro contiene 5 g de jabón de Marsella y 2 g de sosa. Después de enjuagar y secar
10. se obtiene un teñido rojo brillante de buena solidez al mojado, al frote y a la luz.

También según alguno de los otros procedimientos de teñido y estampación descritos en los ejemplos 1 hasta 3 y 18 y 30 se obtienen sobre materiales de celulosa o poliamidas sintéticas tonalidades rojas claras de buena solidez.

15. El cloruro del ácido 3- resp. 2-cloroquinoxalina-6-carbónico utilizado en este ejemplo se preparó de la siguiente manera:

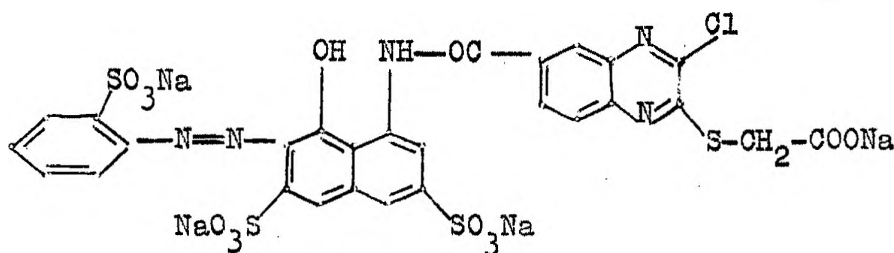
20. 1 mol de ácido 3,4-diaminobenzoico y 1 mol de ácido monocloroacético se hirvieron durante una hora al reflujo en solución acuosa ligeramente amoniacal. La solución clara se puso fuertemente alcalina con sosa caústica, se mezcló a temperatura
25. de ambiente con 1,2 mol de agua oxigenada y se siguió agitando durante una hora a 70°C. El ácido 2- resp. 3-monohidroxiquinoxalina-6-carbónico aislado por acidificación se secó y se hirvió al reflujo con 6 mol de cloruro tionílico y algo de formamida dimet
30. lica hasta terminar el desarrollo de HCl. Después



de destilar el cloruro tianílico en exceso se destiló el cloruro del ácido 2- resp. 3-monocloro-quinoxalina-6-carbónico residual en alto vacío.

EJEMPLO 68 -

- 5. Se procede como indicado en el ejemplo 18, se le agrega, sin embargo, a la suspensión del producto intermedio de colorante cristalizado en agujitas amarillentas allí obtenido y diluida con agua a 400 partes en volumen, 11,5 partes de la sal monosódica del ácido tioglicólico, disuelta en 50 partes de agua
- 10. y el ácido clorhídrico que se libera se amortigua a 45°C lentamente con solución de sosa continuamente a un valor pH de 5 - 7, con lo que se obtiene, después de una duración de la reacción de unas 3 horas,
- 15. una suspensión clara, líquida, de un derivado monocloroquinoxalínico del que, al copular con 17,5 partes de ácido 2-amino-benzolsulfónico diazoado en presencia de 12 partes de sosa según las indicaciones del ejemplo 18, se forma un colorante de la fórmula



- 20. Además de para la estampación de materiales celulósicos (con NaHCO<sub>3</sub> como medio ligador de ácido) este colorante es también adecuado para teñir materiales de celulosa en flota larga a 80°C con



274533

sosa como medio alcalino o para teñir según el procedimiento de impregnación-vaporización y el de impregnación-termofijación (a 140°C) con sosa; con sosa cáustica se puede aplicar el colorante también según el procedimiento de impregnación-permanencia en frío. Se obtienen tonalidades rojas, claras, sólidas al mojado, al frote y a la luz.

5.

EJEMPLO 69 -

10.

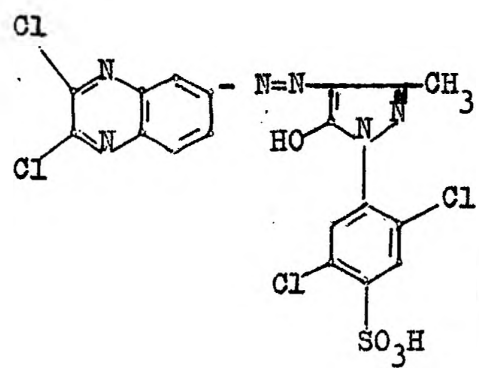
6,2 partes de 2,3-dicloro-6-amino-quinolina se agitan en 30 partes en volumen de ácido acético glacial y después se mezclan con 8 partes en volumen de ácido clorhídrico conc., 100 partes de hielo y 2 partes de nitrito sódico. Después de agitar durante media hora a 0-5° se ha disuelto el amina y terminada

15.

la diazoación. Se retira el ácido nitroso en exceso y se agrega la solución de 10 partes de la sal sódica del 1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metilo-pirazolon-(5) en 100 partes de agua. Después de amortiguar con sosa cáustica conc. enfriando bien, y en el agitador,

20.

a un pH de 4 se ha terminado la copulación. El colorante precipitado, de la fórmula





se filtra, se lava y a 45° se seca en vacío. Según el procedimiento descrito en el ejemplo 3 tiñe materiales de celulosa en tonalidades amarillas tirando a rojo, sólidas a la luz y al mojado.

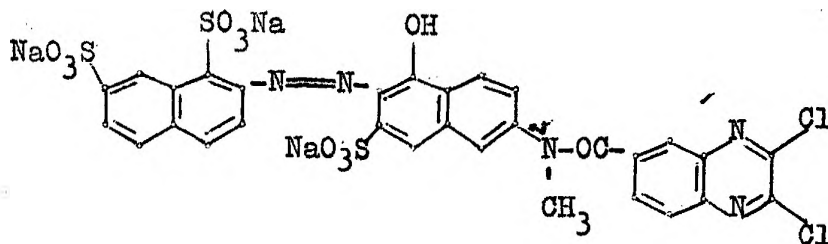
5. EJEMPLO 70 -

27,5 partes de sodio ácido 2-metilamino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico se disuelven en 150 partes de agua, se mezcla con 26,5 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico finamente

10. pulverizado y a 35-40° se agita amortiguando continuamente el ácido clorhídrico formado con un total de 34 partes en volumen de solución de sosa al 16% a un pH de 4 - 6 durante 1/2 hora. Ya después de unos 15 minutos ha terminado la acilización, el pH es de 6 y

15. ya no se varía.

Mediante adición de 200 partes de agua se disuelve el producto de reacción parcialmente cristalizado a 45°. Después se agregan 30 partes de bicarbonato sódico y a 40° se gotea en el plazo de 15 minutos la suspensión diazoica de 34 partes de la sal sódica del ácido 2-aminonaftalin-1,7-disulfónico en 200 partes de agua. El colorante de reacción formado inmediatamente, de color naranja y de la fórmula





se separa totalmente después de agitar durante una hora mediante la adición de 80 partes de sal común, se filtra, se lava con solución de sal común diluída y a 45° se seca envacío: Este tiñe material de celulosa según los procedimientos arriba indicados en tonalidades de naranja tirando a rojo de muy buenas solideces al mojado y de buena solidez al cloro.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Si en este ejemplo se emplea, en lugar de 26,5 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico, cantidades equivalentes de bromuro del ácido 2,3-dibromoquinoxalina-6-carbónico o bromuro del ácido 2, ó 3-mono-bromoquinoxalina-6-carbónico, entonces se obtiene un colorante de reacción que tiñen de color naranja y cuyo comportamiento teñidor es parecido al correspondiente derivado de 2,3-dicloro.

En forma análoga se obtienen, por acilización de los ácidos aminonaftolsulfónicos mencionados en la columna 3 de la tabla a continuación con cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico y copulación de los ácidos acilamino-naftolsulfónicos formados con el componente diazoico mencionado en la columna 2, colorantes de reacción naranja hasta rojo.



| Ejemplo<br>Nº | Componente diazoico                   | Acido aminonaftol-<br>sulfónico                                    | Tonalidad<br>de color<br>sobre al-<br>godón |
|---------------|---------------------------------------|--|---|
| 71            | ácido 2-aminonaftalin-1,7-disulfónico | ácido 2-etilamino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico                    | Naranja                                     |
| 72            | "                                     | ácido 2-( $\beta$ -hidroxietilamino)-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico | "   |
| 73            | "                                     | ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico                        | "   |
| 74            | "                                     | ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-1,7-disulfónico                    | "   |
| 75            | "                                     | ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico                        | Escarlata                                   |
| 76            | "                                     | ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico                    | "   |
| 77            | ácido 2-aminonaftalin-1,5-disulfónico | ácido 2-metilamino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico                   | Naranja                                     |
| 78            | "                                     | ácido 2-etilamino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico                    | "   |
| 79            | "                                     | ácido 2-( $\beta$ -hidroxietilamino)-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico | "   |
| 80            | "                                     | ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico                        | "   |
| 81            | "                                     | ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-1,7-disulfónico                    | "   |
| 82            | "                                     | ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico                        | Escarlata                                   |



| Ejemplo<br>Nº | Componente diazoico                          | Acido aminonaftol-<br>sulfónico  | Tonalidad<br>de color<br>sobre al-<br>godón |
|---------------|--|--|---|
| 83            | ácido 2-aminonaftalin-1,5-<br>disulfónico    | ácido 2-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-3,6-disulfónico                       | Escarlata                                   |
| 84            | ácido 2-aminonaftalin-1,5,<br>7-trisulfónico | ácido 2-amino-5-hidroxi-<br>naftalin-7-sulfónico                           | Naranja                                     |
| 85            | "  | ácido 2-metilamino-5-hidro<br>xinaftalin-7-sulfónico                       | "   |
| 86            | "  | ácido 2-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-6-sulfónico                           | Escarlata                                   |
| 87            | ácido 2-aminobenzolsulf6-<br>nico            | ácido 2-metilamino-5-hidro<br>xinaftalin-7-sulfónico                       | Naranja                                     |
| 88            | "  | ácido 2-( $\beta$ -hidroxietilami<br>no)-5-hidroxinaftalin-7-<br>sulfónico | "   |
| 89            | "  | ácido 2-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-6-sulfónico                           | Escarlata                                   |
| 90            | "  | ácido 2-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-3,6-disulfónico                       | "   |
| 91            | "  | ácido 2-amino-5-hidroxi-<br>naftalin-1,7-disulfónico                       | Naranja                                     |
| 92            | ácido 2-aminonaftalin-1-<br>sulfónico        | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-3,6-disulfónico                       | Rojo tiran-<br>do a azul                    |
| 93            | "  | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-4,6-disulfónico                       | "   |
| 94            | ácido 2-aminonaftalin-1,5-<br>disulfónico    | ácido 1-amino-8-hidróxi-<br>naftalin-3,6-disulfónico                       | "   |
| 95            | "  | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-4,6-disulfónico                       | "   |



-39- 274353

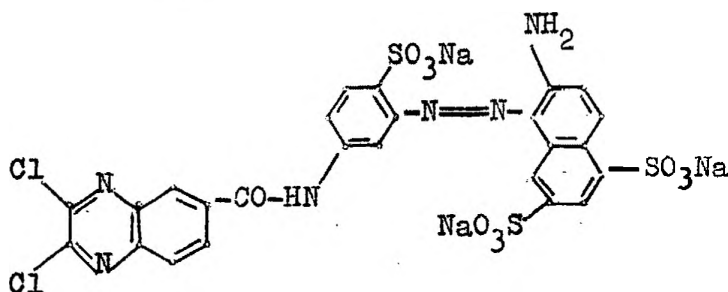
| Ejemplo<br>Nº | Componente diazoico                                     | Acido aminonaftol-<br>sulfónico                      | Tonalidad<br>de color<br>sobre al-<br>godón |
|---------------|---|--|---|
| 96            | ácido 2-aminonaftalin-1,5-<br>disulfónico               | ácido 1-amino-8-hidroxi<br>naftalin-6-sulfónico      | Rojo tirando<br>a azul                      |
| 97            | ácido 2-aminonaftalin-1,7-<br>disulfónico               | ácido 1-amino-8-hidroxi<br>naftalin-3,6-disulfónico  | "   |
| 98            | "   | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-4,6-disulfónico | "   |
| 99            | "   | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-6-sulfónico     | "   |
| 100           | ácido 2-aminonaftalin-1,5,<br>7-trisulfónico            | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-6-sulfónico     | "   |
| 101           | ácido 1-amino-4-cloroben-<br>zol-2-sulfónico            | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-3,6-disulfónico | "   |
| 102           | ácido 1-amino-2-metoxiben-<br>zol-5-sulfónico           | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-3,6-disulfónico | "   |
| 103           | ácido 1-amino-benzol-2-car-<br>bónico-4-ácido sulfónico | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-3,6-disulfónico | "   |
| 104           | ácido 1-amino-4-acetilami-<br>nobenzol-2-sulfónico      | "  | Violeta                                     |
| 105           | "   | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-4,6-disulfónico | Rojo tiran-<br>do a azul                    |



274353

EJEMPLO 106 -

- 56,8 partes de colorante diaminoazoico, obtenido por la copulación de ácido 1-amino-3-acetilaminobenzol-6-sulfónico diazoado sobre ácido 2-amino naftalin-5,7-disulfónico en medio ácido acético y
5. ulterior hidrólisis alcalina o ácido del grupo acetilamínico, se disuelven a un pH de 7 en 450 partes de agua. Después de agregar 26,5 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico finalmente pulverizado se agita amortiguando continuamente el ácido clorhídrico liberado con solución de sosa a un pH de 4-6 durante unas 3 horas a 45°. Terminada la acilización se precipita el colorante de reacción formado de la fórmula
- 10.

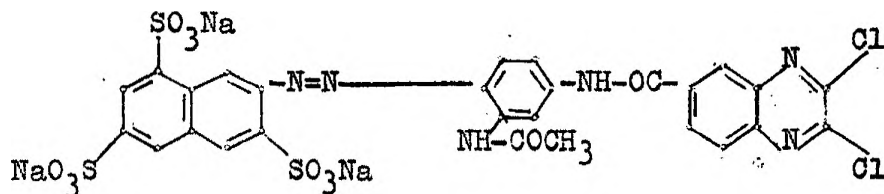


15. en forma de sal, se filtra, nuevamente se disuelve en 4000 partes de agua a 60°C, se filtra y del filtrado se separa totalmente en forma completamente pura mediante la adición de 400 partes de sal común. El colorante se seca como de costumbre a 45° en vacío.
20. Tiñe material de celulosa según uno de los procedimientos antes mencionados en tonalidades naranja tirando a amarillo sólidas.



EJEMPLO 107 -

5. Para la solución neutra de 60 partes de la sal trisódica del colorante aminoazoico, obtenido por la copulación de ácido 2-aminonaftalín-3,6,8-tri sulfónico diazoado con 3-acetilamino-anilina en medio ácido acético, en 500 partes de agua se agregan 26,5 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico finamente pulverizado y se agita durante 6 horas a 45°, manteniéndose mediante la adición continua de sosa caústica el valor pH de aprox. 6. El producto de acilización, parcialmente precipitado, se separa totalmente a un pH de 6,5 mediante la adición de 100 partes de sal común y se filtra. Para la limpieza el colorante de reacción así obtenido se puede volver a disolver en 2500 partes de agua de 60°, clarificar y, mediante precipitación en forma de sal del filtrado caliente con 350 partes de sal común volverla a separar. El colorante tiene la fórmula



20. y es, después de filtrar, secar a 45° y molturar, un polvo amarillo que en agua se disuelve fácilmente con color amarillo y las fibras de celulosa las tinte, según uno de los procedimientos de tinte arriba descritos, en presencia de medios ligadores de ácido, en tonalidades amarillas tirando a rojo muy sólidas. También la lana y las fibras de poliamidas se obtienen
- 25.



en tonalidades amarillas sólidas.

Colorantes similares se obtienen si se procede como arriba indicado, pero en lugar de las

60 partes del sodio ácido 4'-amino-2'-acetilamino-

5. fenil-(1')-azo-naftalin-(2)-3,5,8-trisulfónico se

emplean cantidades correspondientes de colorantes

que se obtienen de los compuestos amínicos indicados

en la columna 2 y de los componentes de copulación

indicados en la columna 3, en la forma usual, median

10. te diazoación y copulación en medio ácido acético y

se acila con cloruro del ácido 2,3-dicloroquinox-

lin-6-carbónico.

| Ejemplo<br>Nº | Componente diazoico                       | Componente de<br>copulación             | Tono de co-<br>lor sobre<br>algodón           |
|---------------|---|---|---|
| 108           | ácido 2-aminonaftalin-1,5-<br>disulfónico | 1-amino-3-metilo-6-me-<br>toxibenzol    | Amarillo tiran-<br>do fuertemente<br>a rojo   |
| 109           | "   | 1-amino-3-metiloben-<br>zol             | Amarillo                                      |
| 110           | "   | ácido 1-aminonaftalin-<br>6-sulfónico   | Amarillo ti-<br>rando a rojo                  |
| 111           | "   | 1-amino-3-acetilemino-<br>benzol        | "   |
| 112           | "   | Urea 3-aminofenilica                    | "   |
| 113           | "   | 1-amino-3-hidroxiace-<br>tilaminobenzol | "   |
| 114           | ácido 2-aminonaftalin-<br>5,7-disulfónico | 1-amino-3-metilo-6-meto<br>ribenzol     | Amarillo ti-<br>rando fuerte-<br>mente a rojo |



| Ejemplo<br>Nº | Componente diazoico                       | Componente de<br>copulación              | Tono de co-<br>lor sobre<br>algodón           |
|---------------|---|--|---|
| 115           | ácido 2-aminonaftalin-5,7-<br>disulfónico | ácido 1-aminonaftalin-<br>7-sulfónico    | Amarillo ti-<br>rando a rojo                  |
| 116           | "   | 1-amino-3-acetilamino-<br>benzol         | "   |
| 117           | "   | urea 3-aminofenilica                     | "   |
| 118           | "   | 1-amino-3-hidroxiacetyl-<br>amino-benzol | "   |
| 119           | ácido 1-aminonaftalin-3,7<br>disulfónico  | 1-amino-3-metilo-6-meto-<br>xibenzol     | Amarillo ti-<br>rando fuerte-<br>mente a rojo |
| 120           | "   | 1-amino-3-metilobenzol                   | Amarillo ti-<br>rando a rojo                  |
| 121           | "   | ácido 1-aminonaftalin-<br>6-sulfónico    | "   |
| 122           | ácido 2-aminonaftalin-3,6-<br>disulfónico | 1-amino-3-metilo-benzol                  | "   |
| 123           | "   | 1-amino-3-metilo-6-meto-<br>xibenzol     | Amarillo ti-<br>rando fuerte-<br>mente a rojo |
| 124           | "   | 1-amino-3-acetilamino-<br>benzol         | Amarillo ti-<br>rando a rojo                  |
| 125           | "   | urea 3-aminofenilica                     | "   |
| 126           | "   | 1-amino-3-hidroxiacetyl-<br>aminobenzol  | "   |
| 127           | "   | ácido 1-aminonaftalin-<br>6-sulfónico    | "   |
| 128           | ácido 2-aminonaftalin-6,8-<br>disulfónico | 1-amino-3-acetilamino-<br>benzol         | "   |
| 129           | "   | ácido 1-amino-2-metoxi-                  | Amarillo ti-                                  |



| Ejemplo<br>Nº | Componente diazoico                          | Componente de<br>copulación                     | Tono de color<br>sobre algodón                |
|---------------|--|---|---|
|               |  | naftalin-6-sulfónico                            | rando fuerte-<br>mente a rojo                 |
| 130           | ácido 2-aminonaftalin-6,8-<br>disulfónico    | ácido 1-aminonaftalin-<br>-6-sulfónico          | Amarillo ti-<br>rando a rojo                  |
| 131           | ácido 2-aminonaftalin-4,8-<br>disulfónico    | ácido 1-aminonaftalin-<br>-6-sulfónico          | Amarillo                                      |
| 132           | "  | ácido 1-aminonaftalin-<br>-7-sulfónico          | "   |
| 133           | "  | ácido 1-amino-2-metoxi-<br>naftalin-6-sulfónico | Amarillo ti-<br>rando fuer-<br>temente a rojo |
| 134           | "  | 1-metilamino-3-metilo-<br>benzol                | Amarillo                                      |
| 135           | "  | 1-etilamino-3-metilo-<br>benzol                 | "   |
| 136           | "  | anilina N-metilica                              | "   |
| 137           | "  | anilina N-etilica                               | "   |
| 138           | "  | anilina N-( $\beta$ -hidroxi-<br>etilica)       | "   |
| 139           | "  | anilina N-butilica                              | "   |
| 140           | ácido 2-aminonaftalin-3,6,8-<br>trisulfónico | anilina   | Amarillo ti-<br>rando a rojo                  |
| 141           | "  | 1-amino-3-metilobenzol                          | "   |
| 142           | "  | urea 3-aminofenilica                            | "   |
| 143           | "  | 1-amino-3-hidroxiace-<br>tilaminobenzol         | Amarillo                                      |



| Ejemplo<br>Nº | Componente diazoico                          | Componente de<br>copulación               | Tono de color<br>sobre algodón                |
|---------------|--|---|---|
| 144           | ácido 2-aminonaftalin-3,6,8-<br>trisulfónico | 1-amino-3-acetilamino-<br>-6-metoxibenzol | Naranja tiran<br>do a amarillo                |
| 145           | "  | 1-amino-3-acetilamino-<br>-6-metilobenzol | Amarillo ti-<br>rando a rojo                  |
| 146           | "  | 1-amino-3-metano-sulfo<br>nilaminobenzol  | Amarillo                                      |
| 147           | "  | 2,5-dimetoxianilina                       | Naranja ti-<br>rando a ama-<br>rillo          |
| 148           | "  | 3-metilo-6-metoxi-ani<br>lina             | "   |
| 149           | "  | anilina N-metilica                        | Amarillo ti-<br>rando a rojo                  |
| 150           | "  | anilina N-etilica                         | "   |
| 151           | "  | anilina N-butilica                        | "   |
| 152           | "  | anilina N-(β-hidroxi-<br>etilica)         | "   |
| 153           | "  | 3-(N-etilamino)-tolueno                   | "   |
| 154           | "  | 2-aminotolueno                            | "   |
| 155           | "  | 1-amino-2,5-dimetil-benzol                | "   |
| 156           | "  | 1-amino-2-metoxi-benzol                   | Amarillo<br>tirando fuer<br>temente a<br>rojo |
| 157           | "  | 1-amino-3-metoxi-benzol                   | Amarillo ti-<br>rando a rojo                  |
| 158           | "  | 1-etilamino-3-metoxi-<br>benzol           | "   |
| 159           | "  | ácido 1-aminonaftalin-<br>-6-sulfónico    | "   |



| Ejemplo<br>Nº | Componente diazoico                                    | Componente de<br>copulación                | Tono de color<br>sobre algodón |
|---------------|--|--|--------------------------------|
| 160           | ácido 2-aminonaftalin-3,6,8-<br>trisulfónico           | ácido 1-aminonaftalin-<br>-7-sulfónico     | Amarillo ti-<br>randa a rojo   |
| 161           | ácido 2-aminonaftalin-4,6,8-<br>trisulfónico           | 1-amino-3-metilo-benzol                    | "                              |
| 162           | "  | 1-amino-3-acetilamino-<br>benzol           | "                              |
| 163           | ácido 1-aminonaftalin-2,4,7-<br>trisulfónico           | 1-amino-3-metilo-benzol                    | Amarillo                       |
| 164           | "  | ácido 1-aminonaftalin-6-<br>sulfónico      | "                              |
| 165           | ácido 4-nitro-4'-amino-estil-<br>beno-2,2'-disulfónico | 1-amino-3-acetilamino-<br>benzol           | Amarillo ti<br>randa a rojo    |
| 166           | "  | urea 3-aminofenólica                       | "                              |
| 167           | "  | 1-amino-3-hidroxiacetil-<br>aminobenzol    | "                              |
| 168           | "  | anilina N-metífica                         | "                              |
| 169           | "  | anilina N-etífica                          | "                              |
| 170           | "  | anilina N-butífica                         | "                              |
| 171           | "  | anilina N-( $\beta$ -hidroxietil-<br>lica) | "                              |
| 172           | "  | 1-(N-etilamino)-3-metilo<br>benzol         | "                              |
| 173           | ácido anilina-2,5-disul-<br>fónico                     | ácido 1-aminonaftalin-6-<br>sulfónico      | Amarillo ti<br>randa a rojo    |
| 174           | "  | ácido 1-aminonaftalin-<br>-7-sulfónico     | "                              |
| 175           | "  | benzol 1-amino-3-metílico                  | Amarillo                       |
| 176           | "  | 1-amino-3-acetilamino-<br>benzol           | "                              |
| 177           | "  | 1-amino-2-metoxi-5-metil                   | Amarillo ti                    |

274353

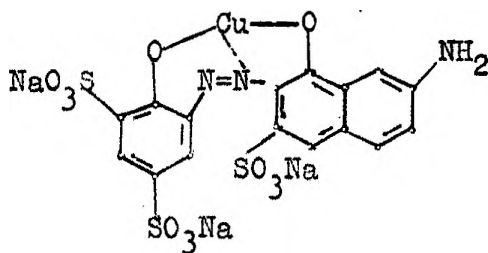


-47-

| Ejemplo<br>Nº | Componente diazoico                | Componente de<br>copulación        | Tono de color<br>sobre algodón |
|---------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
|               |                                    | benzol                             | rando a rojo                   |
| 178           | ácido anilina-2,5-disulfó-<br>nico | 1-amino-2,5-dimetoxi-<br>benzol    | "                              |
| 179           | ácido anilina-2,4-disulfó-<br>nico | 1-amino-2-metoxi-5-me<br>tilbenzol | "                              |

EJEMPLO 180 -

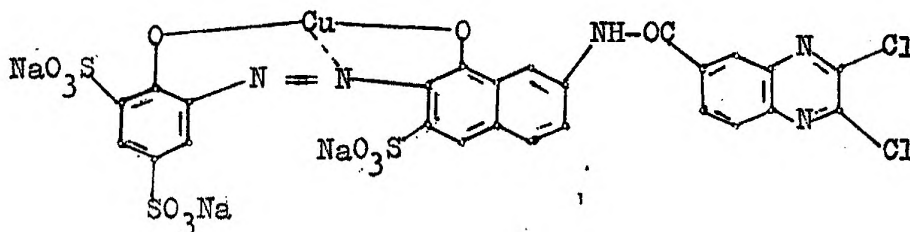
65 partes del colorante de la fórmula



- (obtenido por copulación de ácido 1-hidroxi-2-amino-benzol-4,6-disulfónico diazoado sobre ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico y cuprización del colorante azoico obtenido) se disuelven neutro en 700 partes de agua. Se agregan 26,5 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico finamente pulverizado y se agita a 40-45°, amortiguando continuamente el ácido clorhídrico formado con solución de sosa a un pH de 5-6, hasta que no se puede demostrar ningún grupo de amino libre más. El colorante de reacción formado de la fórmula
- 5.
- 10.



274553



se precipita en forma de sal, se filtra, se lava y se seca a 40-50°. Este tinte, según uno de los procedimientos arriba indicados, materiales de celulosa en tonalidades de rubí muy sólidas.

5

Colorantes con propiedades similares se obtienen según el modo de trabajo análogo al arriba descrito de complejos de cobre de los colorantes azoicos obtenidos de los componentes diazoicos y azoicos mencionados en la tabla siguiente:

| Nº  | Componente diazoico                            | Componente de copulación                                    | Tonalidad sobre algodón |
|-----|--|---|-------------------------|
| 181 | ácido 1-hidroxi-2-amino-benzol-4-sulfónico     | ácido 2-metilamino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico           | Rubí                    |
| 182 | "  | ácido 2-etilo-amino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico          | "                       |
| 183 | "  | ácido 2-(β-hidroxietilamino)-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico | "                       |
| 184 | "  | ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico            | "                       |
| 185 | ácido 1-hidroxi-2-amino-benzol-4,6-disulfónico | ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalin-1,7-disulfónico            | "                       |



| Nº  | Componente diazoico  | Componente de<br>copulación   | Tonalidad sobre<br>alcoól  |
|-----|--|---|----------------------------|
| 186 | ácido 1-hidroxi-2-amino-<br>benzol-4,6-disulfónico   | ácido 2-amino-8-hidroxi<br>naftalin-3,6-disulfónico                         | Rubí                       |
| 187 | ácido 1-hidroxi-2-amino<br>benzol-4,6-disulfónico  | ácido 2-metilamino-5-hidro<br>xinaftalin-7-sulfónico                        | "                          |
| 188 | "  | ácido 2-etilamino-5-hidro<br>xinaftalin-7-sulfónico                         | "                          |
| 189 | "  | ácido 2-( $\beta$ -hidroxietilami<br>no)-5-hidroxi-naftalin-7-<br>sulfónico | "                          |
| 190 | "  | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-3,6-disulfónico                        | Violeta                    |
| 191 | "  | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-4,6-disulfónico                        | "                          |
| 192 | ácido 1-hidroxi-2-amino-<br>benzol-5-sulfónico   | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-3,6-disulfónico                        | "                          |
| 193 | "  | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-4,6-disulfónico                        | "                          |
| 194 | ácido 1-hidroxi-2-amino-<br>4-acetilaminobenzol-6-sul-<br>fónico   | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-3,6-disulfónico                        | Violeta tiran<br>do a azul |
| 195 | ácido 1-hidroxi-2-amino-<br>-4-acetilaminobenzol-6-<br>sulfónico<br>(El grupo acetilamínico en la posición 4 saponificado<br>a continuación) | ácido 1-etoxi-8-hidroxi-<br>naftalin-3,6-disulfónico                        | "                          |
| 196 | "  | ácido 1-amino-8-hidroxi-<br>naftalin-2,4-disulfónico                        | Azul                       |

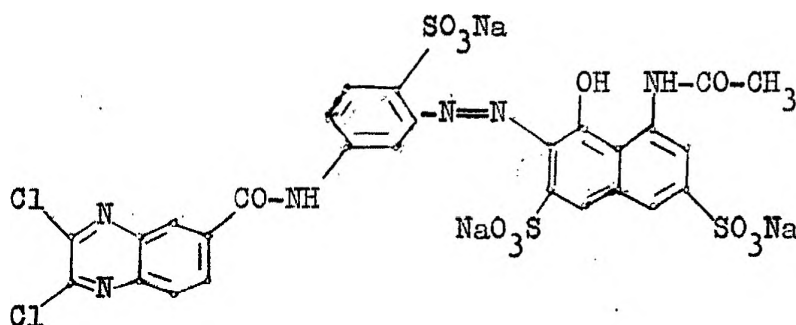


| Nº  | Componente diazoico   | Componente de<br>copulación                         | Tonalidad sobre<br>algodón |
|-----|---|---|----------------------------|
| 197 | ácido 1-hidroxi-2-amino-4-acetilaminobenzol-6-sulfónico   | ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-2,4,6-trisulfónico | Azul                       |
| 198 | ácido 1-hidroxi-2-amino-6-acetilaminobenzol-4-sulfónico<br>(saponificado)   | ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-2,4-disulfónico    | "                          |
| 199 | ácido 1-diazo-2-hidroxi-6-nitronaftalin-4-sulfónico<br><br>(El grupo nitro en la posición 6 reducido a continuación a NH <sub>2</sub> ) | "   | "                          |
| 200 | ácido 1-diazo-2-hidroxi-6-nitronaftalin-4-sulfónico (reducido)  | ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-2,4,6-trisulfónico | "                          |
| 201 | ácido 1-hidroxi-2-amino-6-acetilaminobenzol-4-sulfónico (saponificado)  | "   | "                          |



EJEMPLO 202 -

5. Se procede como indicado en el ejemplo 30, sin embargo, el producto intermedio que contiene los grupos de reacción, diazoado, se copula en medio sosa-alcalino, en lugar de con 47 partes de la sal sódica del ácido 1-benzoilamino-8-hidroxi-naftalín-3,6-disulfónico, con 40 partes de la sal sódica del ácido 1-acetilamino-8-hidroxi-naftalín-3,6-disulfónico y el colorante formado de la fórmula

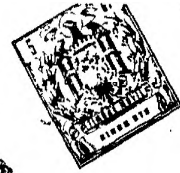


10. se aisla en la forma indicada en el ejemplo 30. El colorante soluble en agua tiñe materiales de celulosa con sosa como medio ligador de ácido, de una flota larga, a 40°, según el procedimiento de permanencia en frío o según el procedimiento de impregnación-vaporización resp. impregnación-termofijación (a 140°) en tonalidades rojas tirando a azul, blanqueables por mordiente, sólidas al mojado, al frote y a la luz.

15.

EJEMPLO 203 -

20. Se impregna tejido de algodón o celulosa sobre un Foulard a 20-25° con una solución que por litro de flota contenga 30 g del colorante descrito



274353

en el ejemplo 18, 100 g de úrea y 20 g de sosa, se exprime a un contenido de humedad del 100% y el tejido húmedo se vuelve a enrollar. Después de permanecer durante 4 hasta 24 horas a temperatura de ambiente

5. se enjuaga el tejido, se saponifica en la forma usual hirviendo y se seca. Se obtiene un teñido claro, rojo tirando a azul de buena solidez al mojado, al frote y a la luz.

EJEMPLO 204 -

10. Si tejido de celulosa se estampa con una pasta de estampación que en kilo contenga 30 g del colorante descrito en el ejemplo 18, 100 g de úrea, 300 g de agua, 500 g de espesamiento de alginato (60 g de alginato sódico por kilo de espesamiento), 10 g de sosa y 10 g de la sal sódica del ácido 3-nitrobenzol-sulfónico y que con agua se relleno a 1 kilogramo, a continuación se seca intermedariamente y después se vaporiza en un vaporizador adecuado durante 30 segundos a 103 hasta 115°, entonces se obtiene después del enjuagado y saponificación hirviendo, una estampación roja tirando a azul, fuerte, de buena solidez al mojado, frote y a la luz.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 205 -

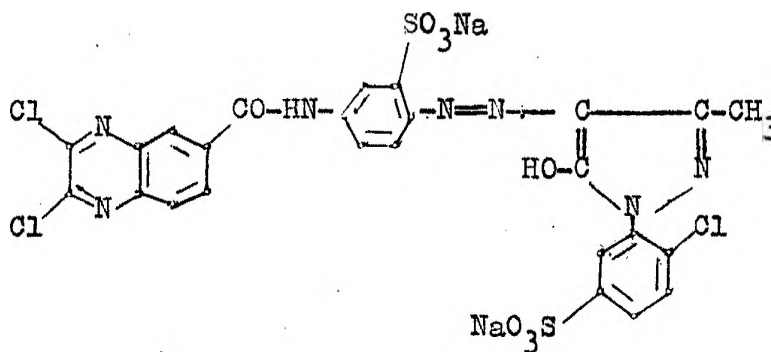
- 100 partes de lana se introducen a 40° en un baño que en 5000 partes de agua contiene 1,5 partes del colorante de reacción descrito en el ejemplo 70 así como 6 partes de ácido acético al 30% y 0,5 parte de un derivado estearilamínico, polioxietilado, que contiene grupos hidroxílicos. El baño de teñido se calienta en 30 minutos hasta hervir y en-
- 25.
- 30.



tonces se tñe durante una hora hirviendo. Después de enjuagar y secar se obtiene un teñido naranja brillante, excelentemente sólido al lavado, fregado y sólido a la luz.

5. EJEMPLO 206 -

A la solución neutra de 53,15 partes de sal disódica del colorante aminoazoico obtenido por la copulación de ácido 1-amino-4-nitrobenzol-2-sulfónico, diazoado, con 1-(2'-cloro-5'-sulfofenil)-3-metil-pirazolon-(5) y ulterior reducción del grupo nitro con sulfuro sódico, en 300 partes de agua, se le agregan 26,5 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico, finamente pulverizado, y la mezcla se agita, durante 2 horas a 45-50° al mismo tiempo que se amortigua el ácido clorhídrico, que se forma, continuadamente con solución de sosa a un valor pH de 4-6. El colorante precipitado de la fórmula



se filtra, se disuelve en caliente en 3000 partes de agua a un pH de 6-7 y de la solución filtrada se vuelve a precipitar mediante la adición de sal común. Después de filtrar, secar y pulverizar se obtiene un pol



- vo amarillo, de buena solubilidad en agua, que tifie materiales de celulosa de flota larga a 40° o según el procedimiento de impregnación-permanencia en frío, con sosa como medio ligador de ácido, en tonalidades amarillas claras, sólidas al lavado, al frote y a la luz.
- 5.

- Si se procede como arriba indicado, pero en lugar del colorante aminoazoico allí mencionado se emplean cantidades equivalentes de los colorantes aminoazoicos constituidos de los componentes mencionados en la tabla a continuación, entonces se obtienen asimismo valiosos colorantes de reacción nuevos.
- 10.

- En la tabla significa la expresión "saponificado" que un grupo acilamínico, contenido en el colorante aminoazoico, ha sido saponificado ulteriormente, mientras que la expresión "reducido" expresa que un grupo nitro, contenido en el componente diazoico, se reduce después de la copulación al grupo amínico, con lo que se forma el colorante aminoazoico deseado.
- 15.
- 20.



| Ejemplo<br>Nº | Componente<br>diazóico  | Componente<br>azoico  | pH del<br>medio de<br>copulación | Tonalidad<br>sobre celu<br>losa |
|---------------|---|---|----------------------------------|---------------------------------|
| 207           | ácido 1-amino-4-nitro<br>benzol-2-sulfónico<br>(El grupo nitro en la posición 4 reducido a continuación)                              | 1-(4'-sulfofenil)-3-<br>metil-pirazolon-(5)   | 5-6                              | Amarillo                        |
| 208           | "   | 1-(4'-sulfofenil)-3-<br>carboxi-pirazolon-(5)   | 5 - 6                            | Amarillo ti-<br>rando a rojo    |
| 209           | "   | 1-(3'-sulfofenil)-3-<br>metil-5-amino-pirazol   | 6 - 7                            | Amarillo                        |
| 210           | ácido 1-amino-3-ace-<br>tilaminobenzol-6-sul-<br>fónico<br>(El grupo acetilamínico en la posición 3 saponificado a con-<br>tinuación) | "   | 6 - 7                            | "                               |
| 211           | "   | 1-(β-hidroxietil)-3-<br>metil-pirazolon-(5)   | 5 - 6                            | "                               |
| 212           | 2 mol. de ácido 1-ami-<br>no-3-acetilamino-ben-<br>zol-6-sulfónico (sa-<br>ponificado)  | 1 mol de bis-pirazolon<br>de ácido 4,4'-bis-hidra-<br>cinodibencilo-2,2'-di-<br>sulfónico y éster aceto-<br>acético-etílico | 5 - 6                            | "                               |
| 213           | 1 mol de ácido 1-<br>amino-3-acetilamino-<br>benzol-6-sulfónico<br>(saponificado)   | 1-(4'-sulfofenil)-3-car-<br>boxi-pirazolon-(5)  | 5 - 6                            | "                               |
| 214           | ácido 1-amino-5-ace-<br>tilamino-naftalin-<br>3,7-disulfónico<br>(saponificado)   | 1-(4'-sulfofenil)-3-car-<br>boxi-pirazolon-(5)  | 5 - 6                            | Amarillo ti-<br>rando a rojo    |

274353



-56-

| Ejemplo<br>Nº | Componente<br>diazóico                           | Componente<br>azoico  | pH del<br>medio de<br>copulación | Tonalidad<br>sobre celu<br>losa |
|---------------|--|---|----------------------------------|---------------------------------|
| 215           | ácido 1-amino-2-metil-<br>benzol-4,6-disulfónico | ácido 2-acetilami-<br>no-5-naftol-7-sul-<br>fónico (saponificado)                 | 7 - 8                            | Naranja                         |
| 216           | "  | ácido 2-acetilami-<br>no-8-naftol-6-sul-<br>fónico (saponificado)                 | 7 - 8                            | Rojo                            |
| 217           | ácido 1-amino-2-metil-<br>benzol-4,6-disulfónico | ácido 1-cloro-2-ace-<br>tilamino-5-naftol-<br>-7-sulfónico (sapo<br>nificado)     | 7 - 8                            | Naranja                         |
| 218           | ácido 1-aminobenzol-<br>-2-sulfónico             | ácido 1-acetilamino-<br>-8-hidroxinaftalin-<br>-4,6-disulfónico<br>(saponificado) | 7 - 8                            | Rojo                            |
| 219           | ácido 2-aminonaftalin-<br>3,6-disulfónico        | "   | 7 - 8                            | Rojo tirando<br>a azul          |
| 220           | ácido 2-aminonaftalin-<br>3,7-disulfónico        | "   | 7 - 8                            | "                               |
| 221           | ácido 2-aminonaftalin-<br>4,8-disulfónico        | "   | 7 - 8                            | "                               |
| 222           | ácido 2-aminonaftalin-<br>3,6-disulfónico        | ácido 1-acetilamino-<br>8-hidroxinaftalin-<br>3,6-disulfónico<br>(saponificado)   | 7 - 8                            | "                               |
| 223           | ácido 2-aminonaftalin-<br>4,8-disulfónico        | "   | 7 - 8                            | "                               |



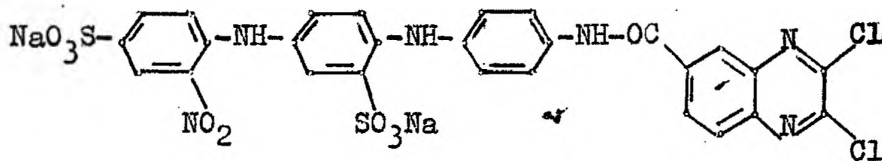
| Ejemplo<br>Nº | Componente<br>diazóico                      | Componente<br>azoico  | pH del<br>medio de<br>copulación | Tonalidad<br>sobre celu<br>losa |
|---------------|---|---|----------------------------------|---------------------------------|
| 224           | ácido 1-amino-4-metoxibenzol-2-sulfónico    | ácido 2-(N-acetil-N-metil-amino)-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico<br>(saponificado) | 7 - 8                            | Rojo tirando a amarillo         |
| 225           | "   | ácido 2-(N-acetil-N-metil-amino)-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico<br>(saponificado)  | 7 - 8                            | Rojo                            |
| 226           | ácido 1-aminobenzol-2-sulfónico             | "   | 7 - 8                            | "                               |
| 227           | ácido 1-aminobenzol-3-sulfónico             | "   | 7 - 8                            | "                               |
| 228           | ácido 1-aminobenzol-4-sulfónico             | "   | 7 - 8                            | "                               |
| 229           | ácido 1-amino-4-metilobenzol-2-sulfónico    | "   | 7 - 8                            | "                               |
| 230           | ácido 1-amino-2,4-dimetilbenzol-6-sulfónico | "   | 7 - 8                            | "                               |
| 231           | "   | ácido 2-acetilamino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico<br>(saponificado)               | 7 - 8                            | "                               |
| 232           | "   | ácido 2-acetilamino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico<br>(saponificado)           | 7 - 8                            | "                               |



| Ejemplo<br>Nº | Componente<br>diazóico                      | Componente<br>azoico  | pH del<br>medio de<br>copulación | Tonalidad<br>sobre celu<br>losa |
|---------------|---|---|----------------------------------|---------------------------------|
| 233           | ácido 4-aminoazobenzol-<br>3,4'-disulfónico | l-amino-3-acetilami-<br>nobenzol  | 5 - 6                            | Marrón-ama<br>rillo             |
| 234           | "   | l-amino-3-hidroxi-ace<br>til-aminobenzol  | 5 - 6                            | "                               |
| 235           | "   | ácido l-amino-nafta-<br>lin-6-sulfónico   | 5 - 6                            | "                               |
| 236           | "   | ácido l-amino-nafta-<br>lin-7-sulfónico   | 5 - 6                            | "                               |
| 237           | "   | ácido l-amino-2-(4'-<br>amino-2'-sulfofenil-<br>(1')-azol-8-hidroxi)nafta-<br>lin-3,6-disulfónico | 8                                | Negro                           |

EJEMPLO 238 -

52,4 partes de la sal disódica del ácido 4-(4'-aminofenil)-amino)-2'-nitro-difenilamin-3,4'-disulfónico se disuelven en 1000 partes de agua y se agita con 26,5 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinaxalina-6-carbónico durante 5 horas a 45-50°. Aquí se amortigua el ácido clorhídrico, que se forma continuamente, con sosa a un valor pH de 4 - 6. El colorante nitro reactivo formado, de la fórmula

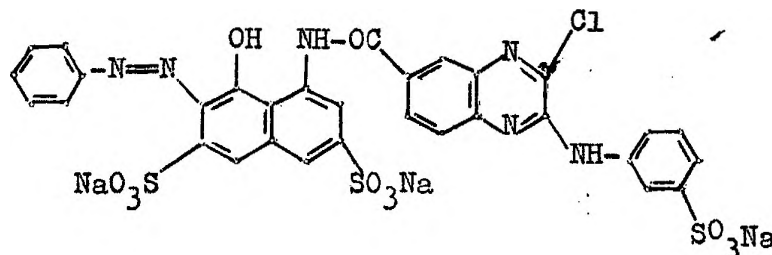




5. se precipita en forma de sal, se filtra, se lava y se seca. Tiene fibras de celulosa de flota larga o según algunos de los procedimientos de impregnación conocidos, en presencia de sosa como medio ligador de ácido, en tonalidades marrón-violeta, intensas, sólidas al mojado y al frote.

EJEMPLO 239 -

10. Al producto de condensación obtenido según las indicaciones del ejemplo 18 de la sal sódica del ácido 1-amino-8-hidroxinaftalín-3,6-disulfónico y cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico se vierten, después de diluir con 400 partes de agua, 19,5 partes de la sal sódica del ácido 1-aminobenzol-3-sulfónico, disuelta en poca agua. La mezcla se ajusta con algo de ácido clorhídrico a un pH de 2,5 hasta 3 y se agita durante 4 horas a 45-50°.
15. Mediante la adición continua de un total de 5,3 partes de sosa, disuelta en algo de agua, se mantiene el pH constantemente en 2,5-3. Cuando por diazoación y copulacion ya no se puede demostrar ningún ácido 1-aminobenzol-3-sulfónico más, se amortigua el preparado con sosa a un pH de 6 y después de agregar otras 12 partes de sosa a 5-10° se reúne con la solución diazoica de 9,3 partes de anilina. El colorante de formación
20. inmediata, de la fórmula
- 25.

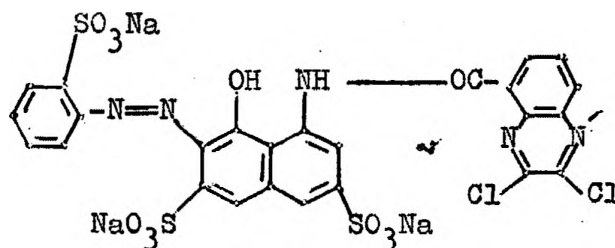




se aspira y nuevamente se disuelve neutro en 2000 partes de agua de 50°; la solución se filtra y el colorante puro se separa mediante la adición de 200 partes de sal común. Después de filtrar, secar y pulverizar se obtiene un polvo rojo de buena solubilidad en agua, que tinte las fibras de celulosa en presencia de sosa, en flota larga, a 80°, en tonalidades rojas tirando a azul de buena solidez al mojado, al frote y a la luz.

10. EJEMPLO 240 -

En la solución de 36,5 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico en 100 partes de agua se introducen y agitan bien 26,5 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-5-carbónico finamente pulverizado (P.F. 113-114°) y a 20-40° se agita mientras se amortigua el ácido clorhídrico liberado a un pH de 4 - 6 hasta que no se pueda demostrar ningún grupo amínico libre más. Después de diluir con 600 partes de agua y agregar 12 partes de sosa se mezcla la mezcla de reacción a 5 - 10° lentamente con 17,5 partes de ácido 2-aminobenzolsulfónico diazoado, disuelto en 200 partes de agua. Inmediatamente se forma el colorante de la fórmula



274353



-61-

se precipita en forma de sal al ajustarse el pH final de 7 y se aspira, se lava con solución de sal común concentrada y a 40-50° se seca en vacío. Tíñe materiales de algodón y celulosa regenerada, lana o fibras sintéticas de poliamida según alguno de los procedimientos descritos en tonalidades claras rojas tirando a azul de buena sólidez al mojado, al frote y a la luz.

5.

Colorantes rojos de propiedades similares se obtienen si se procede como arriba descrito

10.

pero, en lugar de las 26,5 partes del cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-5-carbónico, se reaccionan cantidades moleculares correspondientes de los siguientes derivados de 2-cloro-piracina condensados,

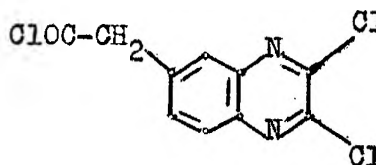
15.

en forma finamente pulverizada, con la sal sódica del ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico:

Ejemplo Derivado de 2-cloropiracina condensado

Nº

241 Cloruro (2,3-dicloro-quinoxalinil-6)-  
acetílico



242 Cloruro del ácido 2,3-dicloro-quinoxalina-8-metilo-6-carbónico

243 Cloruro del ácido 2,3-dicloro-quinoxalina-5-cloro-6-carbónico

2763536

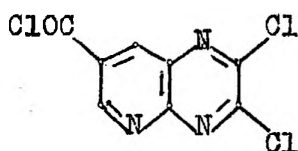


Ejemplo Derivado de 2-cloropiracina condensado

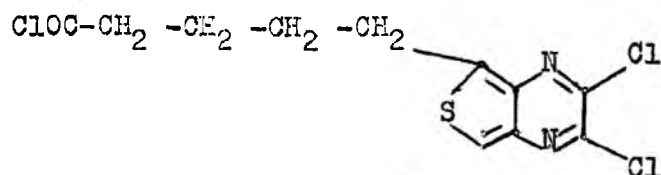
Nº

- 244 Cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-7-cloro-6-carbónico
- 245 Cloruro del ácido 2,3-dicloro-quinoxalina-8-cloro-6-carbónico
- 246 Cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-5,8-dicloro-6-carbónico
- 247 Cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-7-nitro-carbónico
- 248 Cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-8-metilo-sulfofenil-6-carbónico
- 249 Cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-7-metoxi-6-carbónico
- 250 Cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-8-cloro-6-sulfónico
- 251 Cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-8-ciano-6-sulfónico
- 252 Cloruro del ácido 2-cloro-3-metoxi-quinoxalina-6-carbónico

253



254

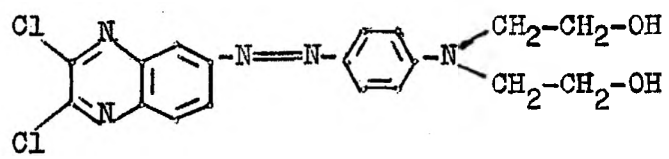




274.353

EJEMPLO 255 -

- 21,4 partes de 2,3-dicloro-6-amino-quinoxalina se preparan con 100 partes de ácido acético glacial, después de mezcla con 28 partes en volumen de ácido clorhídrico conc. y 350 partes de hielo y en el plazo de 10 minutos se gotea la solución de 7 partes de nitrito sódico en 30 partes de agua. Después de agitar durante media hora a 0-5° se ha disuelto el amina y se ha terminado la diazoación. Se retira el ácido nítrico en exceso y la solución diazoica filtrada se vierte enfriando con hielo a la solución de 18,1 partes de N,N-di-(p-hidroxietilo)-anilina en 200 partes de agua y 10 partes en volumen de ácido clorhídrico conc. Después de amortiguar el ácido mineral con sosa cáustica a un pH de 5-6 ha terminado la copulación y el colorante insoluble enagua de la fórmula



- se ha precipitado; este se filtra, se lava con agua y a 40 hasta 50° se seca en vacío. En dispersión acuosa tiñe, según los procedimientos usuales, las fibras de poliéster en tonalidades naranja de muy buena solidez al mojado, a la sublimación y a la luz y a las fibras sintéticas de poliamida en tonalidades naranja tirando a amarillo de buena solidez al mojado.

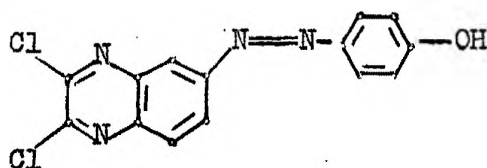


274353

EJEMPLO 256 -

Se procede como indicado en el ejemplo 255, pero la solución diazoica se vierte enfriando con hielo en una solución de 9,4 partes de fenol en 200 partes de agua y 140 partes en volumen de sosa cáustica conc. Se obtiene así un colorante de la fórmula

5.



10.

que se precipita después de amortiguar la sosa cáustica en exceso a un pH de 6 - 7. Este se filtra, se lava con agua y a 40-50° se seca en vacío. De dispersión acuosa tiñe fibras sintéticas de poliamida en tonalidades amarillas tirando a rojo de excelentes solidez al mojado y a la luz.

EJEMPLO 257-

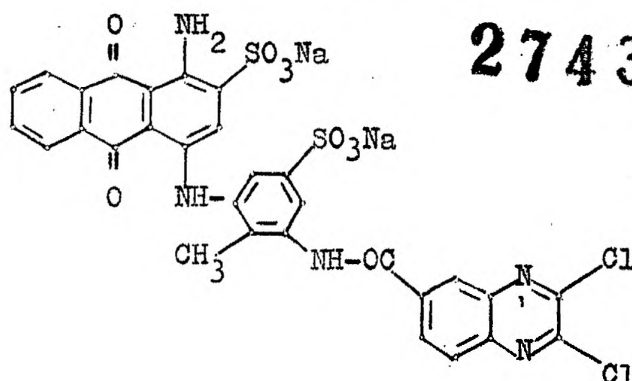
15.

La solución neutra de 54,7 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-(2'-metilo-3'-aminofenilo)-amino-antraquinona-2,5-disulfónica en 100 partes de agua se agita con 26,5 partes de cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico durante 4 horas a 30°. El ácido clorhídrico que se libera es amortiguado continuamente con solución de sosa a un pH de 6,5-7. Terminada la reacción se precipita en forma de sal el colorante de reacción formado de la fórmula

20.



274353



- se filtra, se lava y se seca a 40-50°. Este tinte materiales de celulosa, por ej. en la flota larga, a 70-80° con sosa como medio ligador de ácido, en tonalidades azules claras muy sólidas al mojado, al frote y a la luz. Colorantes azules de propiedades similares se obtienen si se procede como arriba indicado, pero en lugar del derivado aminoantraquinónico soluble en agua mencionado se acilan cantidades equivalentes de los derivados del ácido aminoantraquinona-sulfónico, mencionados a continuación, con cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico:
- 5.
- 10.

Ejemplo Derivado aminoantraquinónico soluble en agua

Nº

- |     |  |
|-----|--|
| 258 | ácido 1-amino-4-(3'-aminofenil)-amino-antraquinona-2,5'-disulfónico              |
| 259 | ácido 1-amino-4-(2'-cloro-3'-aminofenil)-amino-antraquinona-2,5'-disulfónico     |
| 260 | ácido 1-amino-4-(2'-metil-3'-metilaminofenil)-amino-antraquinona-2,5-disulfónico |
| 261 | ácido 1-amino-4-(4'-aminofenil)-amino-antraquinona-2,6,3'-trisulfónico           |



Ejemplo

Derivado aminoantraquinónico soluble en agua

Nº

- 262 ácido 1-amino-4-(3'-aminofenil)-amino-antraquinona-2,6,4'-  
trisulfónico
- 263 ácido 1-amino-4-(4'-aminofenil)-amino-antraquinona-2,5,3'-  
trisulfónico
- 264 ácido 1-amino-4-(3'-aminofenil)-amino-antraquinona-2,5,4'-  
trisulfónico
- 265 mezcla de ácido 1-amino-4-(3'-aminofenil)-amino-antraqui-  
nona-2,4',5- y -2,4'8-trisulfónico  
además  
los derivados sulfonados ulteriormente con oleum al 5%  
a 20-30°:
- 266 ácido 1-amino-4-(4'-(4''-aminobencil)-fenil)-amino-antra-  
quinona-2-sulfónico
- 267 ácido 1-amino-4-(4'-metilaminofenil)-amino-antraquinona-  
-2-sulfónico
- 268 ácido 1-amino-4-(3'-metilaminofenil)-amino-antraquinona-  
-2-sulfónico
- 269 ácido 1-amino-4-(2'-metilaminofenil)-amino-antraquinona-  
-2-sulfónico
- 270 ácido 1-amino-4-(7'-amino-naftil-(2'7))-amino-antraquinona-  
-2-sulfónico

271

El producto de condensación de 1 mol de cloruro cianúrico con 1 mol de ácido 1,4-diamino-antraquinona-2-sulfónico, 1 mol de ácido anilina-2,5-disulfónico y 1 mol de diamina etilénica (medio lado) da, después de la acilización con cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina, un colorante reactivo violeta.



274353

EJEMPLO 272 -

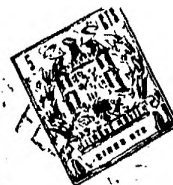
- Una solución de 107 g de una mezcla de partes moleculares iguales de ftalocianina de cobre-ácido trisulfónico-(3,3',3'')-mono-(m-amino-p-sulfofenilo)-amida y ftalocianina de cobre-ácido trisulfónico-(3,3',3'')-di-(m-amino-p-sulfofenil)-amida se
5. ajusta a 1,3 litros y a un pH de 6, y a 20-25°C, se introduce cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico finamente pulverizado. Agitando se aumenta
10. la temperatura por hora en 5 - 10° y finalmente se deja durante varias horas a 45-50°. Simultáneamente con el goteado de NaOH 3-n se mantiene un pH de aprox. 6,1 - 6,9, hasta que, en promedio, cada molécula esté provista con por lo menos un resto de amida del ácido
15. dicloroquinoxalin-carbónico, lo que se puede comprobar por una parte en el consumo de la sosa caústica y por otra parte mediante una determinación de los grupos amínicos. El cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico se puede introducir también
20. disuelto en acetona. Para la elaboración se puede calentar la solución del colorante con el pH indicado también a 80° y más, sin que por ello se reduzca la capacidad de reacción del colorante con la celulosa. La separación del cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico y del producto de saponificación que de ello se forma se efectúa mediante
25. filtrado o en el separador. Introduciendo 150 g de sal común por litro de solución de colorante se precipita el producto de reacción. Este se aspira y se seca en vacío o a presión normal a unos 50°C. Se ob
- 30.



tienen 195 - 200 g de colorante en bruto que aún contiene aprox. 30% de sal común. Agitando el colorante en bruto con 250 ml de agua y volviendo a aspirar se puede eliminar ampliamente la sal.

5. El colorante tiñe materiales de celulosa en presencia de sosa, de flota larga, a 40-80°C así como según el procedimiento de impregnación-permanencia en frío, según el procedimiento de impregnación-termofijación a 140° y según el procedimiento de impregnación-vaporización, en tonalidades turquesa sólidas al mojado, al frote y a la luz. La mezcla de colorantes empleada como material de partida se puede obtener según métodos en sí ya conocidos, por ej. agregando a una suspensión acuosa de cloruro del ácido trisulfónico de ftalocianina de cobre, a 0-20°
10. 3 mol de ácido 2,4-diamino-benzol-sulfónico a un pH de aprox. 6,5 y simultáneamente catalizando la saponificación con 3 mol de piridina, con lo que se forma la mezcla arriba indicada de las Pc-sulfonamidas.
15. Un producto similar se obtiene si como material de partida se emplea una mezcla que contenga los componentes de arriba en la proporción molecular de 4:1. Esta mezcla se obtiene del mismo cloruro del ácido trisulfónico de la ftalocianina de cobre y de
20. 2 mol de ácido 2,4-diaminobenzolsulfónico según el mismo procedimiento.
- 25.

En lugar de los mencionados se pueden emplear también materiales de partida que como átomo central contengan níquel en lugar de cobre o los que se prepararon de cloruro -(4,4',4'') del ácido trisul-



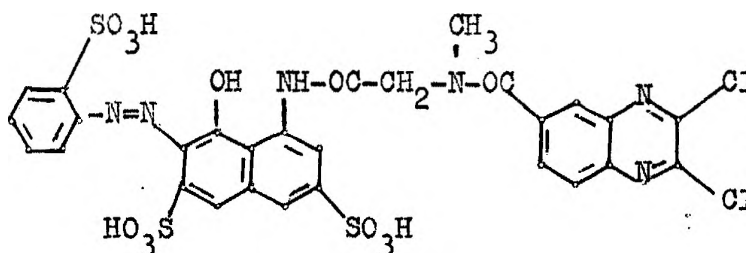
- fónico de la ftalocianina de cobre o de cloruros (3,4',4'',4''') del ácido tetrasulfónico de ftalocianina ó -(4,4',4'',4''') o bajo el empleo otros ácidos arilenodiamina-sulfónicos, tales como el toluileno-diamina-(2,4) ácido sulfónico(5),4,4'-diamino-dibencilo-ácido disulfónico-(2,2'), naftilenodiamina-(1,5)-ácido disulfónico-(3,7). Tales productos y su obtención se han descrito ya varias veces en la literatura de patentes. Sureacción con cloruro del
5. ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico se puede efectuar siempre en igual forma.
10. Esto vale también para la reacción del cloruro del ácido 2,3-dicloro-quinoxalina-6-carbónico con los productos intermedios de cobre- ó níquel
15. ftalocianinas que conducen a colorantes de reacción verdes, tales como los que se obtienen por ej. por polisulfoclorurificación de tetra-(3,3',3'',3''')-(p-to-lil-mercapto)-cobre-ftalocianina con ácido clorosulfónico, condensación de 1 hasta 2 grupos de sulfocloruro por molécula con ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico resp. ácido 1,4-fenilendiamina-3-sulfónico y saponificación de los restantes grupos sulfoclorúricos; también los productos unitarios o mixtos de arilización y alquilización, que contienen grupos de
20. amino y sulfo de la tri- o tetramercapto-cobre-(ó níquel)-ftalocianina, se pueden transformar en forma análoga por acilización de su grupo amínico con cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbónico en valiosos colorantes de reacción verdes.
- 25.

274353



EJEMPLO 273 -

Si se procede como en el ejemplo 240 pero en lugar de las 26,5 partes del cloruro del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-5-carbónico se introducen 33,6 partes de cloruro N-metilo-N-(2,3-dicloroquinoxalina-6-carbonil)-aminoacetilico finamente pulverizado en la solución acuosa de la sal sódica del ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico, se obtiene, después de la acilización, copulación, precipitación en forma de sal, filtrado y secado el colorante de reacción de la fórmula,



que tiñe materiales de fibra de celulosa, poliaminas sintéticas y lana, según alguno de los procedimientos arriba descritos, en tonalidades claras rojas tirando a azul de buena solidez a la luz, al mojado y al frote.

EJEMPLO 274 -

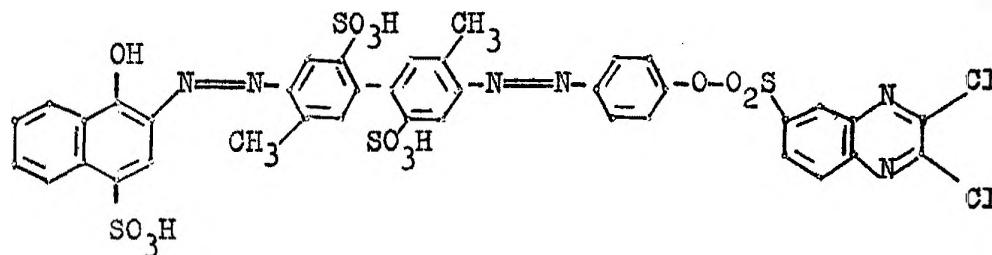
71,2 partes del colorante diazoico, obtenido por copulación de ácido 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-difenil-6,6'-disulfónico tetrazotado, por una parte con ácido 1-hidroxi-naftalín-4-sulfónico, por otra parte con fenol, se disuelven en 200 hasta 300 partes de agua a un pH de 7 y 50-60º y se agregan



-71- 274353

30 partes de 2,3-dicloroquinoxalina-6-sulfocloruro finamente pulverizado. La mezcla, bien agitada, se mantiene mediante la adición continua de un total de 5,5 partes de sosa siempre a un valor pH de 9-7. Cuando una prueba del colorante con solución de sosa y ácido acético no muestre ningún cambio de color fuerte se precipita en forma de sal el colorante de reacción formado, de la fórmula

5.



10.

se filtra y se seca a 40-50° en vacío. Este tinte lana en baño ligeramente ácido hasta neutro en tonalidades escarlata sólidas al mojado y a la luz.

N O T A

15.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a dos Solicitudes de Patente presentadas en Alemania números F 33.153 IVc/22a de 7 de febrero de 1961 (más los ejemplos presentados con fecha 16 de marzo de 1961 y 25 de agosto de

20.

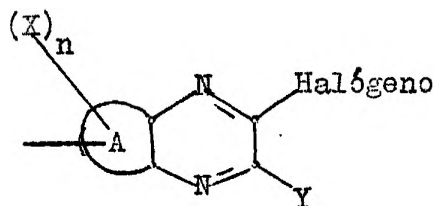


1961) y F 35.772 IVc/22e de 13 de enero de 1962, acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

1ª - Procedimiento para la obtención de colorantes, caracterizado porque en colorantes o en los productos previos de colorantes, según métodos en si conocidos, se introduce por lo menos una agrupación de la fórmula



15.

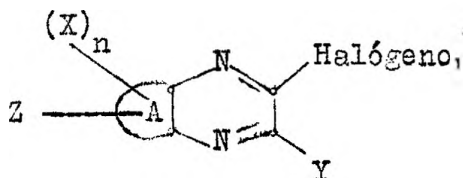
20.

donde A representa un anillo carbocíclico o heterocíclico de cinco o seis miembros, X está por hidrógeno o un sustituyente, Y por hidrógeno, halógeno o un resto orgánico, "Halógeno" por un resto de halógeno y n significa un número entero de 1 hasta 3, y, en el caso de emplearse productos previos de colorantes, estos se transforman en los colorantes finales deseados.

2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los colorantes o productos previos de colorantes, que contienen grupos de amino o amida y que muestran por lo menos un



átomo de hidrógeno reaccionable en el grupo amínico o amídico, se reaccionan con compuestos de la fórmula general



donde A representa un anillo carbocíclico o hete-

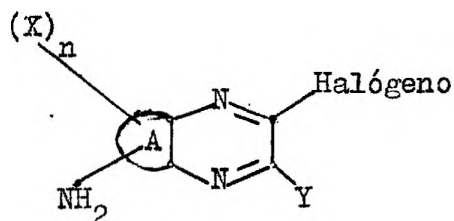
5. rocíclico de cinco o seis miembros, X está por hidrógeno o un sustituyente, Y por hidrógeno, halógeno o un resto orgánico, "Halógeno" por un resto de halógeno y n significa un número entero de 1 hasta 3 y Z representa un sustituyente reaccionable con el grupo
10. amínico o amídico, y en caso dado, los productos previos de colorante se transforman en los colorantes finales deseados.  
3ª - Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque Z representa un grupo
15. de cloruro del ácido carbónico, un grupo del ácido sulfónico, un grupo de isocianato o un grupo de uretano.  
4ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado porque como colorantes
20. de partida se emplean colorantes mono- o poliazóicos, libres de metal o metálicos, azometínicos, azaporfínicos libres de metal o metálicos, oxacínicos, dioxa-cínicos, antraquinónicos, benzantrónicos o dibenzantrónicos o productos de condensación policíclicos de
25. estos últimos, resp. los productos previos utilizables



para la síntesis de estos colorantes.

5. 5ª - Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque como colorantes azo se emplean en caso dado colorantes metálicos de la serie benzol-azo-benzólica, benzol-azo-naftalínica, benzol-azo-pirazolónica, benzol-azo-aminopirazólica, naftalin-azo-naftalínica y hetero-azo-arílica, y en la serie de los colorantes antraquinónicos las aminoantraquinonas con grupo amínico en el núcleo o externamente ligado.
- 10.

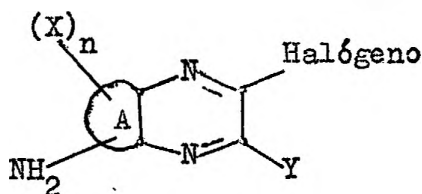
6ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se diazoa un compuesto amínico de la fórmula general



15. donde A representa un anillo carbocíclico o heterocíclico de cinco o seis miembros, X está por hidrógeno o un sustituyente, Y por hidrógeno, halógeno o un resto orgánico, "Halógeno", por un resto de halógeno y n significa un número entero de 1 hasta 3; se copula con cualquier compuesto azo y el colorante azo
20. así obtenido, en caso dado, se somete a ulteriores reacciones de transformación.

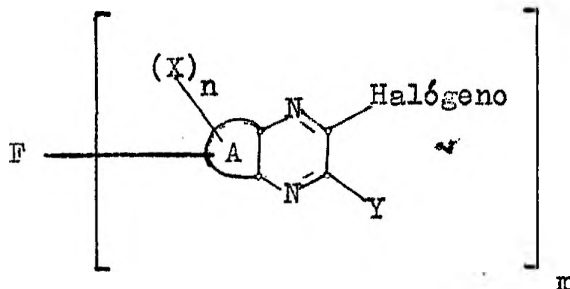


- 7ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque un colorante que contiene grupos amínicos, o un producto previo de colorante que contiene grupos amínicos, y un compuesto que contiene grupos amínicos de la fórmula
- 5.



- donde A representa un anillo carbocíclico o heterocíclico de cinco o seis miembros, X está por hidrógeno o un sustituyente, Y por hidrógeno, halógeno o un resto orgánico, "Halógeno" por un resto de halógeno y n significa un número entero de 1 hasta 3,
10. se reacciona con medios de acilización polifuncionales y de esta manera se liga a los grupos amínicos entre sí y, en caso dado, los productos previos de colorantes se transforman en los colorantes finales
15. deseados.

8ª - Procedimiento para la obtención de colorantes, caracterizado porque estos se ajustan a la fórmula general:



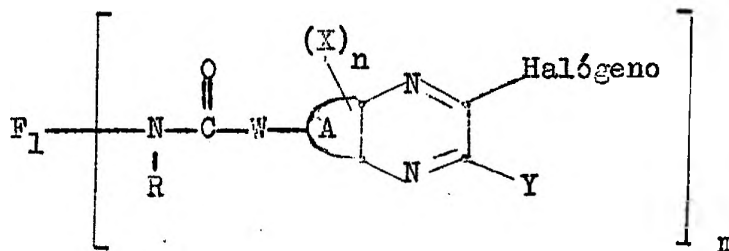


274353

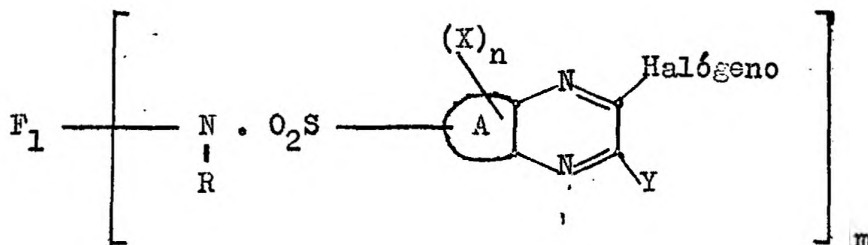
-76-

- donde F significa el resto de un colorante orgánico, A un anillo carbocíclico o heterocíclico de cinco o seis miembros, X está por hidrógeno o un sustituyente, Y por hidrógeno, halógeno o un resto orgánico,
5. m significa un número entero, n un número entero de 1 hasta 3 y "halógeno" está por un resto de halógeno.

- 9<sup>a</sup> - Procedimiento para la obtención de colorantes, caracterizado porque estos se ajustan a la fórmula general
- 10.



- donde F<sub>1</sub> significa el resto de un colorante orgánico, R está por hidrógeno o un sustituyente, W es una unión directa o un grupo amínico, en caso dado sustituido, X está por hidrógeno o un sustituyente, Y es hidrógeno, halógeno o un resto orgánico, "halógeno" es un resto de halógeno, m significa un número entero y n un número entero de 1 hasta 3, y A está por un anillo carbocíclico o heterocíclico de cinco o seis miembros.
- 15.
- 10<sup>a</sup> - Procedimiento para la obtención de colorantes, caracterizado porque estos se ajustan a la fórmula general:
- 20.



donde  $\text{F}_1$  significa el resto de un colorante orgánico, A un anillo carbocíclico o heterocíclico de cinco o seis miembros, R está por hidrógeno o un sustituyente, X por hidrógeno o un sustituyente, Y por hidrógeno, halógeno o un resto orgánico, "Halógeno" por un resto de halógeno, m significa un número entero y n un número entero de 1 hasta 3.

10. 11<sup>a</sup> - Procedimiento para la obtención de colorantes, según las reivindicaciones 7<sup>a</sup> a 10<sup>a</sup> donde "Halógeno" está por Cl o Br e Y significa Cl o Br, y A es un resto benzóico.

15. 12<sup>a</sup> - Procedimiento para la obtención de colorantes, según las reivindicaciones 7<sup>a</sup> hasta 11<sup>a</sup>, caracterizado porque, en ellos F y  $\text{F}_1$  representan respectivamente restos de colorantes solubles en agua, libres de metal o metálicos mono ó poliazóicos, azometílicos, azaporfínicos libres de metal o metálicos, nítricos, oxacínicos, dioxa-cínicos, antraquinónicos, benzantrónicos o diben-zantrónicos o productos de condensación policíclicos de estos últimos.

274353



-78-

- 13ª - Procedimiento para la obtención de colorantes, según las reivindicaciones 7ª hasta 11ª, caracterizado porque en ellos, F y F<sub>1</sub> representan restos de colorantes azo solubles en agua, en caso dado metálicos, de la serie benzol-azo-benzólica, benzo-azo-naftalínica, naftalín-azo-naftalínica, benzo-azo-pirazolónica, benzo-azo-aminopirazólica o hetero-azo-arílica ó restos de aminoantraquinonas solubles en agua con grupo amínico en el núcleo o externamente ligado.
- 5.
- 10.

14ª - Procedimiento para la obtención de colorantes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de setenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

6 FEB. 1962

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GÓMEZ ACEBO Y MORFÍ