



275560

275560

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COLORANTES MONOAZOICOS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a colorantes monoazoicos reactivos que están capacitados para efectuar un enlace químico con celulosa. Se refiere también a un procedimiento para la preparación de estos colorantes y a su empleo para la producción de coloraciones permanentes, así como al material solidamente teñido con su ayuda.

5.

Ahora se ha encontrado que se obtienen valiosos colorantes monoazoicos reactivos, copulando el compuesto diazoico de una amina aromática, que puede contener en posición orto al grupo amino diazoable, un grupo metalizable o un

10.



275560

sustituyente que puede transformarse en un grupo metalizable, con un componente de copulación de la serie del benceno, del naftaleno o de la pirazolona, eligiendo los componentes, de manera que contienen conjuntamente por lo menos un radical arilureido eventualmente sustituido posteriormente y por lo menos un sustituyente- $\begin{matrix} \nearrow R \\ N \\ \searrow Z \end{matrix}$ y se hacen reaccionar agentes que ceden eventualmente colorantes metalizables con un metal pesado de número atómico entre 24 y 29.

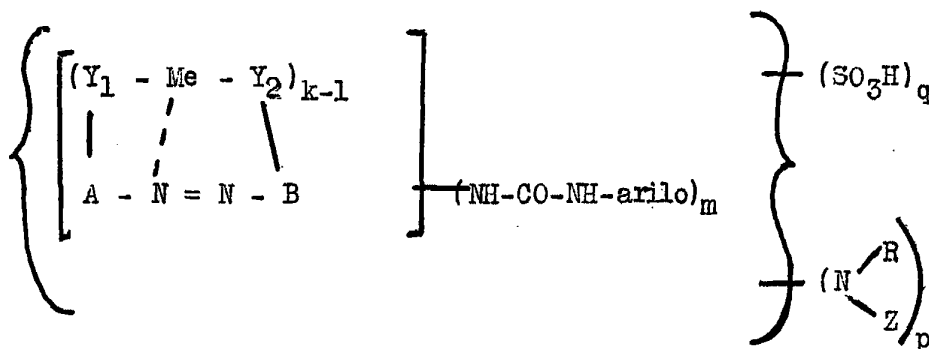
5.

Los nuevos colorantes corresponden a la fórmula general

10.

general

15.



en la que

20.

A y B significan independientemente una de otra, un radical de benceno, de naftaleno o de pirazolona,

"arilo" significa un radical fenilo o naftilo eventualmente sustituidos,

25.

Y_1 e Y_2 significan, una oxígeno y la otra, preferentemente también oxígeno o un grupo carboxi, imino o imido,

Me, significa un metal pesado de número atómico entre 24 y 29 que eventualmente está todavía coordinado con formadores de complejo no teñidos o teñidos,

30.



275560

- R, significa hidrógeno o un grupo alquilo inferior eventualmente sustituido,
- Z, significa un radical orgánico, que contiene como anión, sustituyentes desdoblables y móviles o grupos aptos de adición,
5. K, m y p significan cada una, un número entero positivo de valor 2 a lo sumo, y
- q significa un número entero positivo de valor 2 por lo menos.
10. Colorantes preferidos en conformidad con la invención se obtienen al emplear compuestos diazoicos de benceno y naftaleno sulfonados y empleando compuestos de hidroxinaftaleno y de 5-pirazolona, como componentes de copulación, y si además se eligen los componentes de tal manera, que el producto final contiene de 2 a 6, preferentemente de 3 a 4, grupos de ácido sulfónico, solamente un grupo fenilureido eventualmente sustituido y solamente un grupo amino sustituido mediante un radical de haluro o de triazinilo, en particular un grupo de tricloropirimidilamina. Me, es preferentemente
15. cobre.
20. Según una variante de procedimiento, se obtienen también los colorantes de acuerdo con la invención, empleando para la síntesis de colorantes monoazoicos según el procedimiento descrito más arriba, componentes diazoicos y componentes de copulación, que contienen en lugar del grupo-N^R_Z, un grupo amino-N^R_H condensable o un sustituyente transformable en uno de tales grupos, por ejemplo un grupo acilamino fácilmente saponificable o un grupo nitro. Después de la copulación y eventualmente después de la saponificación de grupos acilamino o reducción de grupos nitro a grupos amino, se
- 25.
- 30.



27530

transforma el grupo amino- $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$ condensable en el grupo- $\begin{matrix} Z \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$ según la definición, mediante reacción con un compuesto que introduce el radical Z, con lo cual se tratan los colorantes metalizables en cualquier fase adecuada de esta serie de reacciones, es decir antes o después de la producción o de la reacción del sustituyente- $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$, con un agente que introduce un metal pesado de número atómico entre 24 y 29.

5.

Según otra variante del procedimiento se obtienen también los colorantes de acuerdo con la invención, empleando para la síntesis de colorantes monoazoicos, según el procedimiento descrito anteriormente, componentes diazoicos y de copulación, que contienen, en lugar del grupo-NH-CO-NH-arilo, un grupo amino-NH₂ condensable o un sustituyente transformable en uno de tales grupos, por ejemplo, un grupo acilamino fácilmente saponificable o un grupo nitro.

10.

15.

Después de la copulación o eventualmente después de la saponificación de los grupos acilamino o reducción de grupos nitro a grupos amino, se transforma el grupo amino en el grupo-NH-CO-NH-arilo, según la definición, mediante reacción de un arilisocianato eventualmente sustituido posteriormente o éster fenólico arilureído, con lo cual se tratan los colorantes metalizables en cualquier fase de esta serie de reacciones, es decir antes o después de la producción o la reacción del sustituyente-NH₂ con un agente que introduce un metal pesado de número atómico entre 24 y 29.

20.

25.

El radical- $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ Z \end{matrix}$ o bien su precedente así como también el grupo arilureído eventualmente sustituido (o bien su antecesor) pueden ser enlazados sobre los componentes diazoicos o bien sobre el radical de los componentes diazoicos o sobre el o los radicales de los componentes de copulación,

30.



75560

y/o directamente sobre anillos aromáticos de los mismos o externamente sobre sustituyentes de los últimos, y luego sobre los radicales arilo de grupos benzoilamino.

En el radical $-N \begin{matrix} R \\ \diagup \\ Z \end{matrix}$ significan R aparte de hidrógeno,

5. por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, cianetilo, bencilo; Z es el radical que permite el enlace químico con la fibra de celulosa, el cual contiene, como sustituyentes móviles, que son separables como aniones, en una posición adecuada, en primer lugar halógeno, tales como especialmente cloro o bromo, o grupos hidroxilo alcohólicos sulfonados $-O-SO_3H$, o bien sus sales con álcalis o contiene como agrupación capaz de adición, por ejemplo un grupo olefínico, vecino a un grupo electrófilo. Z es, por ejemplo un radical acilo alifático con un halógeno beta permanentemente, por ejemplo el radical beta-cloropropionilo o en particular el radical beta-bromopropionilo o un radical acilo alifático insaturado, por ejemplo el radical acroilo, el radical crotilo, el radical maleoilo, o el radical fumaroilo, el radical alfa- o beta-cloro o bromo-acroilo o -crotoilo, el radical clorofumarilo, además un radical beta-hidroxietil o beta hidroxipropilsulfonado, si R significa un hidrógeno.
- 10.
- 15.
- 20.

Sin embargo Z es en primer lugar un radical halogeno-azinilo, que contiene una o dos veces, como componente de anillo, una agrupación $-N=C \begin{matrix} \\ \text{Hal} \end{matrix}$, en la que Hal significa en primer lugar cloro o también bromo. Z es entonces, por ejemplo un radical dicloro- o dibromopirimidílico, un radical diclorobromopirimidílico, un radical dicloro-1,3,5-triazinilo o un radical de monocloro- o de monobromo-1,3,5-triazinilo que contiene, como sustituyentes posteriores, por ejemplo

30.



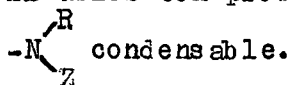
275560

grupos fenilo, alcoxi, alquilmercapto o grupos amino y especialmente grupos amino sustituidos, como por ejemplo grupos fenilamino sulfonados.

5. Como agentes que introducen el radical Z en grupos condensables- $\text{N} \begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{Z} \end{matrix}$, se emplean haluros de ácido, en particular los cloruros de ácido o también los bromuros de ácido o los anhídridos de ácidos carboxílicos, que contienen los sustituyentes capaces de reacción mencionados más arriba o agrupaciones capaces de adición en el radical de ácido, en especial haluros de imida ciclicos del ácido carbónico, en el que la agrupación capaz de reaccionar $\text{-N} \begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{Hal} \end{matrix}$ forma, más de una vez el componente de un heterociclo de 6 miembros, como por ejemplo cloruro de triclanógeno, 2,4,6-tricloro- ó tribromo-pirimidina, 2,4,5,6-tetracloropirimidina, 15. 2,4,6-tricloro-5-bromopirimidina, 2,4-dicloro-6-alcoxi-, -6-alquiltio-, -6-fenil-, -6-sulfofenilamino-1,3,5-triazina, etc.. Mediante elección apropiada de las condiciones de la reacción se procura que entre en reacción solamente uno de los átomos halógenos movibles y este con el grupo- $\text{N} \begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$, condensable. Se trabaja, según la capacidad de reacción de los componentes, con temperaturas si es posible bajas de, por ejemplo 0 a 60°C, y con valores de pH de la solución acuosa de 4 hasta un máximo de 9 en presencia de sales amortiguadoras, como sales de alcali de ácidos inorgánicos polivalentes o ácidos orgánicos, como agentes que fijan ácido mineral, por ejemplo empleando sales sódicas del ácido fosfórico, del ácido carbónico, del ácido acético. Las condiciones indicadas para el tratamiento del grupo- $\text{N} \begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{Z} \end{matrix}$ en la venta de colorante, valen análogamente también para la preparación, en conformidad con 20. 25. 30. la invención de componentes diazoicos y de copulación, uti-



lizables con productos intermedios, que contienen un grupo-



- El grupo arilureido puede ser no sustituido o sustituido, como se mencionó ya, en último caso puede contener por ejemplo sustituyentes inertes, como halógenos, grupos alquilo, alcoxi, alquilsulfonilo o grupos sulfonilo sustituidos eventualmente en el nitrógeno. Asimismo puede contener especialmente sustituyentes que forman sal, como los grupos de ácido sulfónico, o grupos condensables o bien sustituidos por ejemplo grupos amino acilados o halogenazinilados o grupos amino. Se obtienen, por ejemplo componentes diazocicos de acuerdo con la invención, con un grupo arilureido mediante reacción de un compuesto amino aromático bisprimario con un grupo amino impedido con un isocianato de arilo o con un éster fenólico arilureido, cuyo radical arilo aún puede ser sustituido. Ejemplos de tales compuestos amino bisprimarios con un grupo amino impedido son los ácidos 1,3-diaminobencen-4-sulfónicos y el ácido 1,4-diaminobencen-2-sulfónico, así como sus derivados mono-m- ó -p-amino benzoilo. Para el mismo fin pueden hacerse reaccionar también monoaminas aromáticas primarias, entonces se hace reaccionar, en particular ácidos aminobencen- o aminonaftalen sulfónicos con un grupo amino no impedido, con isocianatos de nitroarilo y se reducen los grupos nitro a grupos amino. Componentes de copulación que contienen grupos arilureidos se obtienen de componentes azoicos, que muestran un grupo amino primario condensable, que no requiere o no requiere sola la capacidad de copulación, y de sus derivados de amino benzoilo, mediante reacción con isocianatos de arilo o ésteres fenólicos fenilureidos. Son materias de partida adecuadas, en particular, ácidos aminonaftolsulfónicos y sus de-
5.
10.
15.
20.
25.
30.



275560

rivados meta y para-aminobenzoilo.

Como ejemplos de componentes diazoicos utilizables en conformidad con la invención, que contienen un grupo arilureido, merecen mencionarse:

- 5. Acido 4-amino-difenilurea-3,3'-disulfónico.
- Acido 3-amino-difenilurea-4,3'-disulfónico.
- Acido 4-amino-difenilurea-3,4'-disulfónico.
- Acido 3-amino-difenilurea-4,4'-disulfónico.
- Acido 4-amino-4'-hidroxi-difenilurea-3'-carboxi-3,5'-disulfónico,
- 10. Acido 3-amino-4'-hidroxi-difenilurea-3'-carboxi-4,5'-disulfónico.
- Acido 3-aminofenil-naftil-(2')-urea-4,4',8'-trisulfónico.
- Acido 4-amino-fenil-naftil-(2')-urea-3,4',8'-trisulfónico.
- 15. Acido 4-amino-fenil-naftil-(1')-urea-3,3',6'-trisulfónico.
- Acido 3-amino-fenil-naftil-(1')-urea-4,3',6'-trisulfónico.

Como ejemplos de componentes diazoicos en conformidad con la invención, que contienen un radical $-N \begin{matrix} R \\ \diagup \\ Z \end{matrix}$, entran en consideración:

- 20. Acido 1-amino-3- $\sqrt{2}$ ',5',6'-tricloropirimidil-(4')-amino-7-bencen-6-sulfónico.
- Acido 1-amino-4- $\sqrt{2}$ ',5',6'-tricloropirimidil-(4')-amino-7-bencen-2-sulfónico.
- Acido 1-amino-3- $\sqrt{2}$ ',6'-dicloropirimidil-(4')-amino-7-bencen-6-sulfónico,
- 25. Acido 1-amino-4- $\sqrt{2}$ ',6'-dicloropirimidil-(4')-amino-7-bencen-2-sulfónico.
- Acido 1-amino-3- $\sqrt{5}$ ', bromo-2',6'-dicloropirimidil-(4')-amino-7-bencen-6-sulfónico,
- 30.



275560

Acido 1-amino-3- $\overline{4}$ ',6'-diclorotriazinil-(2')-amino $\overline{7}$ -bencen-6-sulfónico

Acido 1-amino-4- $\overline{4}$ ',6'-diclorotriazinil-(2')-amino $\overline{7}$ -bencen-2-sulfónico

5. Acido 1-amino-3- $\overline{4}$ '(3"-sulfofenilamino)-6-clorotriazinil-(2')-amino $\overline{7}$ -bencen-6-sulfónico,

Acido 1-amino-3- $\overline{4}$ '-metoxi-6'-clorotriazinil-(2')-amino $\overline{7}$ -bencen-6-sulfónico,

10. Acido 1-amino-4- $\overline{4}$ '-metoxi-6'-clorotriazinil-(2')-amino $\overline{7}$ -bencen-2-sulfónico,

Acido 1-amino-3- $\overline{4}$ '-amino-6'-clorotriazinil-(2')-amino $\overline{7}$ -bencen-6-sulfónico,

Acido 1-amino-4-(beta-cloropropionil-amino)-bencen-2-sulfónico,

Acido 1-amino-3-(beta-clorocrotonil-amino)-bencen-6-sulfónico,

15. Acido 1-amino-3-(acrilamino)-bencen-6-sulfónico,

Acido 1-amino-3- $\overline{2}$ ',5',6'-tricloropirimidil-(4')-metil-amino $\overline{7}$ -bencen-6-sulfónico,

Acido 1-amino-3- $\overline{4}$ ',6'-diclorotriazinil-(2')-metil-amino $\overline{7}$ -bencen-6-sulfónico,

20. Acido 1-amino-3- $\overline{4}$ '-dimetilamino-6'-clorotriazinil-(2')-amino $\overline{7}$ -bencen-6-sulfónico.

Como ejemplos, para componentes diazoicos en conformidad con la invención, que contienen un grupo capaz para la formación de complejo metálico, o un sustituyente, que se transforma fácilmente en un grupo metalizable bajo condiciones de metalización, se recen mencionarse:

25.

Acido 1-amino-2-metoxibencen-5-sulfónico,

Acido 1-amino-2-metoxibencen-4-sulfónico,

Acido 1-amino-2-hidroxibencen-5-sulfónico,

30. Acido 1-amino-2-hidroxibencen-3,5-disulfónico,



27539

- 1-amino-2-hidroxibencen-5-metilsulfona,
- 1-amino-2-hidroxibencen-5-etilsulfona,
- Acido 1-amino-2-hidroxinaftalen-4- ó -6-sulfónico,
- Acido 1-amino-2-hidroxinaftalen-4,6-disulfónico,
- 5. Acido 2-amino-1-hidroxinaftalen-4-sulfónico.

Los componentes diazoicos enumerados ultimamente, se emplean convenientemente para la copulación con un componente azoico, que copula en posición vecina a un grupo hidroxilo fenólico, naftólico o enólico, bajo vigilancia de las condiciones de selección según la definición, y se metalizan los colorantes obtenidos, preferentemente mediante reacción con agentes que introducen cobre en una fase adecuada de la secuela de reacción.

- 10.
- 15. Como otros componentes diazoicos, que se copulan con componentes azoicos, que contienen los grupos arilureido y $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ Z \end{matrix}$, en conformidad con la invención, entran además en consideración:

- Acido 1-aminobencen-2-sulfónico,
- Acido 1-aminobencen-2,4- ó -2,5-disulfónico,
- 20. Acido 1-amino-4-metil- ó -metoxi- ó -etoxi-bencen-2-sulfónico,
- Acido 1-amino-5-acetilamino- ó benzoilamino-bencen-2-sulfónico,
- Acido 2-aminonaftalen-1-sulfónico,
- Acido 2-aminonaftalen-1,5-disulfónico.

- 25. Como componentes diazoicos similares y citados en el último párrafo para copular componentes azoicos, que contienen un grupo arilureido, así como también en radical $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ Z \end{matrix}$, merecen mencionarse, por ejemplo:

- Productos de condensación de un equivalente de
- 2,4,5,6-tetracloropirimidina,
- 30. 5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina,



2 23503

- 2,4,6-tricloropirimidina,
cloruro de tricianógeno,
2-amino-4,6-diclorotriazina,
2-etoxi- ó 2-metoxi-4,6-diclorotriazina,
5. 2-(2'-,3'- ó 4'-sulfofenilamino)-4,6-diclorotriazina,
cloruro beta-cloro- ó beta-bromopropionílico,
cloruro acrílico,
cloruro beta-cloro- ó beta-bromoacrílico,
y un equivalente de
10. ácido 1-(3'- ó 4'-aminofenilureido)-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
ácido 2-(3'- ó 4'-aminofenilureido)-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
ácido 2-(3'- ó 4'-aminofenilureido)-6-hidroxi-naftalen-8-sulfónico,
15. ácido 2-(3'- ó 4'-aminofenilureido)-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico,
ácido 1-(3'- ó 4'-aminofenilureido)-8-hidroxi-naftalen-3,5- ó -3,6- ó -4,6-disulfónico.
20. Como ejemplos de componentes de copulación utilizables en conformidad con la invención, que contienen un grupo arilureido, merecen mencionarse:
ácido 1-(3'- ó 4'-sulfofenilureido)-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
25. ácido 2-(3'- ó 4'-sulfofenilureido)-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
ácido 2-(3'- ó 4'-sulfofenilureido)-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico,
ácido 2-(3'- ó 4'-sulfofenilureido)-6-hidroxi-naftalen-8-sulfónico,
30. ácido 2-(3'- ó 4'-sulfofenilureido)-6-hidroxi-naftalen-8-sulfónico,



275000

- ácido 1- ó 2-(4'-hidroxi-3'-carboxi-5'-sulfofenilureido)-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
- ácido 2-(4'-hidroxi-3'-carboxi-5'-sulfofenilureido)-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico,
- 5. ácido 2-(4'-hidroxi-3'-carboxi-5'-sulfofenilureido)-6-hidroxi-naftalen-8-sulfónico,
- ácido 1-(3',6'- ó 4',6'- ó 4',7'-disulfonaftil-(1)-ureido)-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
- ácido 2-(3',6'- ó 4',6'- ó 4',7'-disulfonaftil-(1)-ureido)-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
- 10. ácido 2-(4',8'- ó 5',7'- ó 6',8'-disulfonaftil-(2)-ureido)-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
- ácido 2-fenilureido-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico,
- ácido 2-fenilureido-6-hidroxi-naftalen-8-sulfónico,
- 15. ácido 1- ó 2-fenilureido-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
- ácido 1-fenilureido-8-hidroxi-naftalen-3,5- ó 3,6- ó 4,6-disulfónico.

Como ejemplos de componentes de copulación utilizables en conformidad con la invención, que contienen un radical

- 20. $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{Z} \end{matrix}$, merecen mencionarse:

- ácido 1- $\sqrt{2}$,5',6'-tricloropirimidil-(4')-amino-7-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
- ácido 2- $\sqrt{2}$,5',6'-tricloropirimidil-(4')-amino-7-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
- 25. ácido 2- $\sqrt{2}$,5',6'-tricloropirimidil-(4')-amino-7-6-hidroxi-naftalen-8-sulfónico,
- ácido 2- $\sqrt{2}$,5',6'-tricloropirimidil-(4')-amino-7-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico,
- ácido 2- $\sqrt{2}$,6'-dicloropirimidil-(4')-amino-7-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
- 30.



275330

- ácido 2- $\sqrt{2}$ '-6'-dicloropirimidil-(4')-amino $\sqrt{7}$ -8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico,
- ácido 2- $\sqrt{5}$ '-bromo-2',6'-dicloropirimidil-(4')-amino $\sqrt{7}$ -5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
5. ácido 2- $\sqrt{4}$ '-6'-diclorotriazinil-(2')-amino $\sqrt{7}$ -5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
- ácido 2- $\sqrt{4}$ '-6'-diclorotriazinil-(2')-amino $\sqrt{7}$ -8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico,
- ácido 2- $\sqrt{4}$ '-metoxi-6'-clorotriazinil-(2')-amino $\sqrt{7}$ -5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
10. ácido 2- $\sqrt{4}$ '-amino-6'-clorotriazinil-(2')-amino $\sqrt{7}$ -5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
- ácido 2- $\sqrt{4}$ '-(4"-sulfofenilamino)-6'-clorotriazinil-(2')-amino $\sqrt{7}$ -5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
15. ácido 2- $\sqrt{4}$ '-(3"-sulfofenilamino)-6'-clorotriazinil-(2')-amino $\sqrt{7}$ -8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico,
- ácido 1- ó 2-(beta-cloropropionilamino)-, (beta-cloroacrilamino)-, (beta-clorocrotonilamino)-, (beta-bromocrotonilamino)-, crotonilamino-, maleonilamino, ó acroilamino-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico,
20. ácido 1- $\sqrt{2}$ '-5',6'-tricloropirimidil-(4')-amino $\sqrt{7}$ -8-hidroxi-naftalen-3,6-, -3,5- ó -4,6-disulfónico,
- ácido 1- $\sqrt{5}$ '-bromo-2',6'-dicloropirimidil-(4')-amino $\sqrt{7}$ -8-hidroxi-naftalen-3,6-, -3,5-, ó -4,6-disulfónico,
25. ácido 1- $\sqrt{2}$ '-6'-dicloropirimidil-(4')-amino $\sqrt{7}$ -8-hidroxi-naftalen-3,6-, -3,5-, ó 4,6-disulfónico,
- ácido 1- $\sqrt{4}$ '-6'-diclorotriazinil-(2')-amino $\sqrt{7}$ -8-hidroxi-naftalen-3,6-, -3,5- ó -4,6-disulfónico,
- ácido 1'- $\sqrt{4}$ '-etoxi-6'-clorotriazinil-(2')-amino $\sqrt{7}$ -8-hidroxi-naftalen-3,6-, -3,5-, ó -4,6-disulfónico,
- 30.



275560

ácido 1- $\overline{4}$ '-amino-6'-clorotriazinil-(2')-amino $\overline{7}$ -8-hidroxinaftalen-3,6-, 3,5-, ó -4,6-disulfónico,

ácido 1- $\overline{4}$ '-(3"-sulfofenilamino)-6'-clorotriazinil-(2')-amino $\overline{7}$ -8-hidroxinaftalen-3,6-, -3,5-, ó -4,6-di sulfónico,

5. ácido 1-(beta-cloropropionilamino)-, (beta-cloroacrilamino)-, (beta-bromocrotonilamino)-, crotonilamino-, maleonilamino- o acroilamino-8-hidroxinaftalen-3,6-, -3,5-, ó -4,6-disulfónico,

10. ácido 1- ó 2- $\overline{2}$ ',5',6'-tricloropirimidil-(4')-metilamino $\overline{7}$ -5-hidroxinaftalen-7-sulfónico,

ácido 2- $\overline{2}$ ',5',6'-tricloropirimidil-(4')-metilamino $\overline{7}$ -8-hidroxinaftalen-6-sulfónico,

ácido 2- $\overline{4}$ '-etoxi-6'-clorotriazinil-(2')-etilamino $\overline{7}$ -5-hidroxinaftalen-7-sulfónico,

15. ácido 2- $\overline{4}$ '-(3"-sulfofenilamino)-6'-clorotriazinil-(2')-etilamino $\overline{7}$ -8-hidroxinaftalen-6-sulfónico.

Como otros componentes de copulación, que se copulan con componentes diazoicos, que contienen de acuerdo con la definición, grupos arilureido y grupos $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ Z \end{matrix}$, entran en consideración, por ejemplo:

20. ácido 1-hidroxinaftalen-3,6-, -3,8-, -4,6-, -4,7-, ó -4,8-disulfónico,

ácido 2-hidroxinaftalen-3,6-, -3,7-, -4,8-, -5,7- ó -6,8-disulfónico,

25; ácido 1-hidroxinaftalen-3,6,8-trisulfónico,

ácido 2-hidroxinaftalen-3,6,8-trisulfónico,

ácido 1-benzoilamino-8-hidroxinaftalen-3,6-, -3,5-, ó -4,6-disulfónico,

ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-2,4-disulfónico,

30. ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-2-sulfónico,

275560



pués de la copulación terminada para aislamiento y el secado, añadiendo ácido. El secado de los colorantes se efectúa convenientemente a temperaturas no demasiado elevadas y lo más rápido posible, en particular bajo presión reducida.

5. Más detalles sobre la manera de trabajo pueden deducirse en los ejemplos siguientes.

10. Los nuevos colorantes se presentan en polvos amarillos, naranja, rojos, violeta, azules, marrones hasta negros, que se disuelven bien en el agua en forma de sus sales alcalinas. Son adecuados para tinte y estampado de material fibroso, en particular material de celulosa natural o regenerada y de fibras de poliamidas natural o sintética, en matices amarillos, naranja, rojos, marrones, violeta, azules, grises hasta negros. El material de celulosa se impregna o estampa convenientemente a una temperatura baja, por ejemplo de 20 a 50° C, con la solución de colorante eventualmente condensada y luego se fija el colorante mediante tratamiento con agentes que fijan ácido, como tales entran en consideración, por ejemplo carbonato sódico, carbonato potásico, fosfato bisódico y trisódico, lejía de sosa, a temperaturas por encima de 50°C, y también carbonato potásico o carbonato sódico. El tratamiento con estos agentes puede efectuarse a temperatura ambiente o a temperatura más elevada. En vez de someter las materias impregnadas a un tratamiento posterior alcalino, en muchos casos puede añadirse asimismo el agente que fija ácido, a los baños de impregnación o pastas de estampado, y efectuar entonces el revelado del tinte mediante calentado rápido a temperaturas sobre 100°C a 160°C., o por un almacenamiento durante un cierto tiempo a temperatura ambiente.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



2.503

Por el tratamiento con agentes, que fijan ácido, se enlazan los nuevos colorantes químicamente sobre la fibra y en particular los tintes de celulosa son perfectamente humedecidos después de la saponificación con objeto de eliminar el colorante no fijado.

5.

Como ventaja especial, en comparación con colorantes análogos que no contienen el grupo arilureido de acuerdo con la definición, muestran los colorantes de acuerdo con la invención una substantividad a la celulosa más elevada.

10.

Por esta razón son especialmente apropiados para el teñido de celulosa en baño largo, en particular en presencia de sales que activan la extracción, como sulfato sódico o cloruro sódico. Sorprendentemente a pesar de la substantividad elevada puede lavarse el colorante no fijado muy fácilmente y perfectamente, lo que es una de las condiciones más importantes para buenas resistencias a la humedad de las tinturas de celulosa producidas con colorantes reactivos.

15.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustración de la invención. En ellos, las partes significan, mientras no se indique lo contrario, partes en peso. Las temperaturas se indican en grados Celsius. La relación entre las partes de volumen y las partes de peso, es la misma que entre el cm^3 y el gramo.

20.

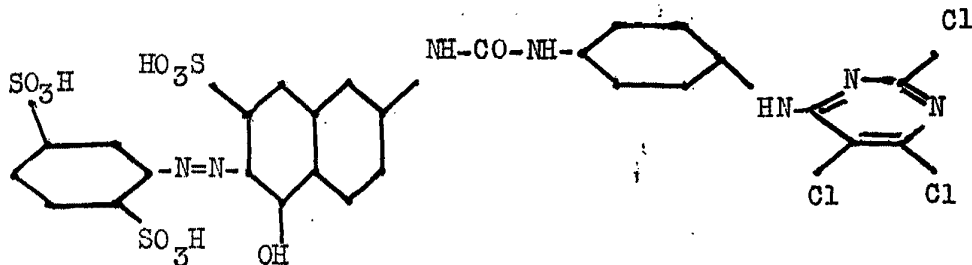
En las formas estructurales de los ejemplos se indican grupos tricloropirimidilaminos, como grupos que contienen radicales 2,5,6-tricloro-4-pirimidilo. En realidad se trata de mezclas de isómeros preferentemente con grupos 2,5,6-tricloropirimidil-4 y las fórmulas indicadas deben interpretarse correspondientemente.

25.



E J E M P L O 1

5.



10.

15.

20.

25,3 partes de ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico se diazoan en forma conocida y se copulan en presencia de 20 partes de bicarbonato sódico con 41,0 partes de ácido 2-(3'-aminofenilureido)-5-hidroxinaftalen-7-sulfónico, Luego cuando no se comprueba ya combinación diazonica, se precipita el colorante con cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico diluido, y se disuelve de nuevo a 60-65° en 500 partes de agua. Después de media hora se espolvorea con 24,0 partes de tetracloropirimidina finamente pulverizada. Se procura mediante adición gota a gota de solución de carbonato sódico, que la mezcla de reacción permanezca neutra. Luego, cuando no se comprueban grupos amino libres, se precipita el nuevo colorante con solución de cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico diluido y se seca en vacío a 60°. Se obtiene un polvo rojo oscuro, que se disuelve en agua con color rojo anaranjado.

25.

4 partes del nuevo colorante se disuelven en 1000 partes de agua y se trata con 20 partes de carbonato sódico. Se lleva a 40° con 100 partes de algodón, y se calienta en el término de 30 minutos a 90-95°, se trata con 80 partes de cloruro sódico, y tiñe durante 1 hora a esta temperatu-



27330

ra. Seguidamente se enjuaga y se enjabona 15 minutos hirviendo. Se obtiene una coloración naranja oscura, brillante, sólida a la luz y al agua.

Se alcanzan colorantes de propiedades análogas, si

5. se utiliza en lugar de las 24,0 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina, la dosis equivalente de 2,4,6-tricloro-5-bromopirimidina,
2,4,6-tricloropirimidina,
2,4,6-tribromopirimidina,
10. cloruro de triclanógeno,
2-amino-4,6-diclorotriazina,
2-metoxi-4,6-diclorotriazina,
2-(4'-sulfofenilamino)-4,6-diclorotriazina,
cloruro beta-cloropropionílico,
15. cloruro beta-clorocrotónico,
cloruro beta-cloroacrílico, o
cloruro vinilcarbonílico.

Se obtienen asimismo colorantes análogos, si se utiliza en lugar del ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico o del ácido 2-(3'-aminofenilureido)-5-hidroxinaftalen-7-sulfónico en el ejemplo antes citado, la dosis correspondiente de uno de los componentes de copulación o diazoicos indicados en la tabla siguiente y los colorantes aminomonoazoicos obtenidos se tratan con uno de los haluros de ácido o haluros de azinas enumeradas en el último párrafo.

25.



TABLA I

5.	Colo- ran- te Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Tono de co- lor sobre fibras de celulosa
	1)	Acido 1-aminobencen-2,4- disulfónico	Acido 2-(4'-amino- fenil-ureido)-5- hidroxinaftalen-7- sulfónico	naranja
10.	2)	Acido 2-aminonaftalen- 1,5-disulfónico	id.	rojo naranja
	3)	id.	Acido 2-(3'-amino- fenil-ureido)-5- hidroxinaftalen-7- sulfónico	id.
	4)	Acido 2-aminonaftalen- 4,6,8-trisulfónico	id.	id.
15.	5)	id.	Acido 2-(3'-amino- fenilureido)-8- hidroxinaftalen-6- sulfónico	rojo
	6)	Acido 1-aminobencen- 2,5-disulfónico	id.	escarlata
	7)	id.	Acido 1-(4'-amino- fenilureido)-8- hidroxinaftalen-4, 6-disulfónico	rojo que tira a azul
20.	8)	Acido 2-aminonafta- len-1,5-disulfónico	Acido 1-(3'-amino- fenilureido)-8-hi- droxinaftalen-4,6- disulfónico	id.
	9)	id.	Acido 1-(3'-amino- fenilureido)-8- hidroxinaftalen- -3,6-disulfónico	id.
25.	10)	id.	Acido 2-(3'-amino- fenilureido)-6- hidroxinaftalen-8- sulfónico	pardo anaranjado



275580

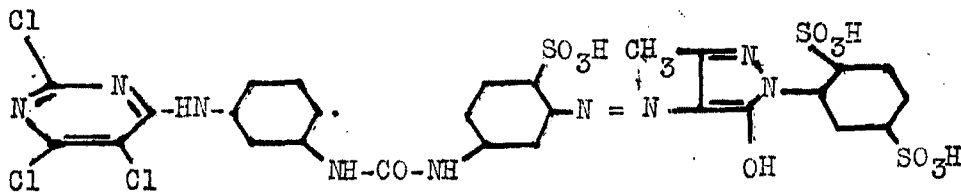
Colo- ran- te Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Tono de co- lor sobre fibras de celulosa
5.	11) Acido 3-amino-difenil- urea-4,3'-disulfónico	Acido 2-(3'-amino- fenilureido)-6- hidroxinaftalen-8- sulfónico	pardo
10.	12) id.	Acido 2-(3'-amino- fenilureido)-8- hidroxinaftalen-6- sulfónico	escarlata
15.	13) Acido 4-amino-difenil- urea-3',4'-disulfónico	Acido 1-(4'-amino- fenilureido)-8- hidroxinaftalen -3,6-disulfónico	rojo que tira a azul
	14) id.	Acido 1-(3'-amino- fenilureido)-8- hidroxinaftalen -4,6-disulfónico	id.
	15) id.	Acido 1-(3'-amino- fenilureido)-5- hidroxinaftalen -7-sulfónico	id.
20.	16) Acido 1-amino-2-car- boxi-bencen-5-sulfó- nico	id.	naranja
	17) Acido 1-amino-2- carboxibencen-4- sulfónico	id.	id.
	18) Acido 1-amino-bencen- 2,4-disulfónico	Acido 2-(4'-N-metil- aminofenilureido) -5-hidroxinaftalen -7-sulfónico	id.
25.	19) Acido 2-aminonaftalen- 1,5-disulfónico	Acido 2-(3'-N-metil- aminofenilureido) -8-hidroxinaftalen -6-sulfónico	rojo



E J E M P L O 2

275500

5.



10.

50,4 partes de ácido 3-amino-3'-[2'',5'',6''-tricloro pirimidil-(4'')-amino]-7-difenilurea-4-sulfónico se deslien, como sal sódica, en 400 partes de agua, se trata con 6,9 partes de nitrito sódico y se vierte gota a gota a 10-15° sobre 30 partes de ácido clorhídrico concentrado y 200

15.

partes de agua. Después de 2 horas de agitación a 10-15°, se vierte la suspensión diazonica amarilla obtenida a una solución que contiene en 200 partes de agua, 36,9 partes de 1-(2',5'-disulfófenil)-3-metil-5-pirazolona y 20 partes de bicarbonato sódico. Luego, cuando no se muestra ningún

20.

grupo diazonico, se precipita el nuevo colorante amarillo con cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico diluido y se seca en vacío a 60-70°. Se obtiene un polvo amarillo, que se disuelve en agua con color amarillo.

25.

Con una solución que contiene en 1000 partes de agua, 20 partes del nuevo colorante, 20 partes de lejía de sosa, de 36° Beaumé y 50 partes de sulfato sódico, se impregna algodón, se enrolla y se deja en reposo 24 horas a 20-30°. La coloración amarillo-limón se enjuaga a continuación y se enjabona 15 minutos hirviendo. Tiene muy buena solidez a la

30.

luz y buena solidez a la humedad y se deja correr blanco no



275580

solo en forma neutra sino también alcalina.

El ácido 3-amino-3'-[2",5",6"-tricloropirimidil-(4")-amino]-difenilurea-4-sulfónico utilizado en este ejemplo como componente diazoico, se obtiene mediante reacción de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico con un equivalente de isocianato de 3-nitrofenilo, reducción del grupo nitro al grupo amino según Béchamp, y a continuación condensación con la dosis equimolecular de 2,4,5,6-tetracloro pirimidina.

10. Se obtienen coloraciones análogas, si se utiliza, en el ejemplo arriba indicado, en lugar de 50,4 partes de ácido 3-amino-3'-[2",5",6"-tricloropirimidil-(4")-amino]-difenilurea-4-sulfónico y de las 36,9 partes de 1-(2',5'-disulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, la dosis correspondiente de uno de los componentes de copulación o diazoicos indicados en la siguiente tabla y los colorantes obtenidos se aplican según el procedimiento de teñido descrito.
- 15.

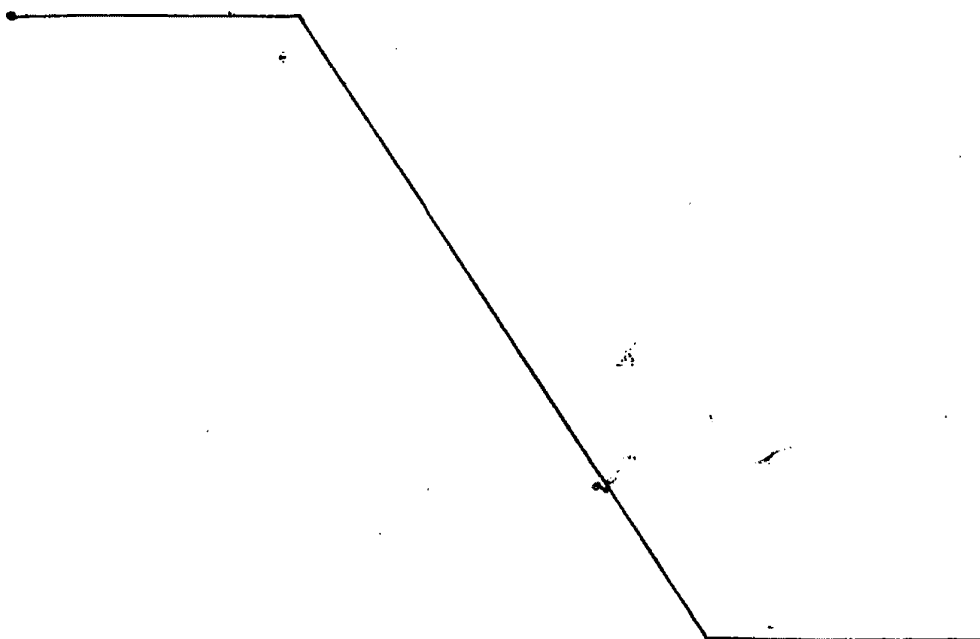




TABLA II

275560

Colo- ran- te Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Tono de co- lor sobre fibras de celulosa
5.	1) Acido 3-amino-3'- $\sqrt{2}$ " ⁵ , 6"-tricloropirimidil-(4")-amino/-difenilurea-4-sulfónico	Acido 1-hidroxinaftalen-4,6-disulfónico	escarlata
	2) id.	Acido 1-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico	id
10.	3) id.	Acido 2-hidroxinaftalen-5,7-disulfónico	rojo anaranjado
	4) id.	Acido 1-benzoilemino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico	rojo que tira a azul
15.	5) id.	Acido 1-fenilureido-8-hidroxinaftalen-4,6-disulfónico	id.
	6) id.	1-(5',7'-disulfonaftil-(2))-3-metil-5-pirazolona	amarillo
20.	7) Acido 3-amino-4'- $\sqrt{2}$ " ⁶ , 6"-dicloropirimidil-(4")-amino/-difenilurea-4-sulfónico	Acido 1-hidroxinaftalen-4,6-disulfónico	escarlata
25.	8) id.	1-(2',5'-disulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	amarillo



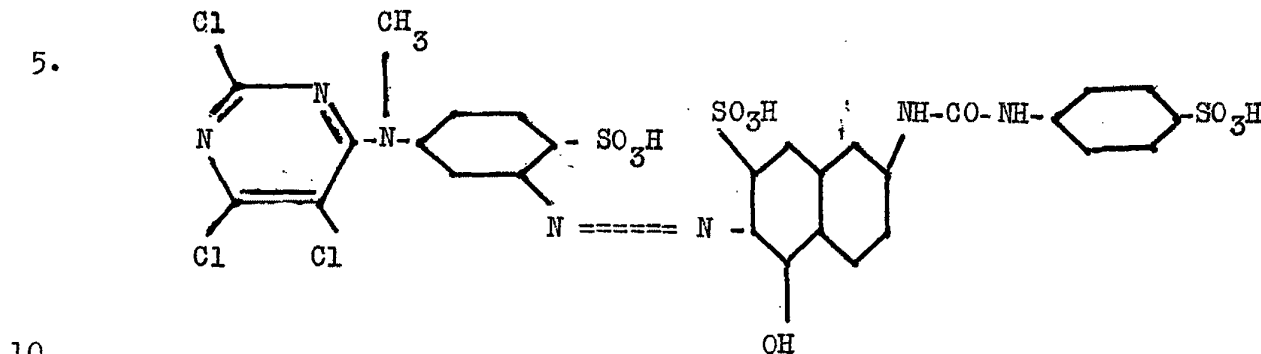
275560

Colo- ran- te Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Tono de co- lor sobre fibras de celulosa
5.	9) Acido 3-amino-3'-/4"- metoxi-6"-cloro-tria- zinil-(2")-amino/-di fe- nilurea-4-sulfónico	Acido 2-hidroxinaf- talen-5,7-disulfó- nico	naranja
10.	10) Acido 3-amino-4'-/4"- (3" -sulfofenilamino) -6"-cloro-triazinil- (2')-amino/-difenilurea -4-sulfónico.	1-(4',8'-disulfonaf- til-(2'))-3-metil -5-pirazolona	amarillo
	11) id.	Acido 1-fenilureido -8-hidroxinaftalen -3,6-disulfónico	rojo que tira a azul
15.	12) Acido 3-amino-3'-(beta- clorocrotonilamino)-di- fenilurea-4-sulfónico	Acido 1-hidroxinaf- talen-4,7-disulfó- nico	escarlata
	13) Acido 3-amino-3'-/2",5", 6"-tricloropirimidil- (2")-metilamino/-di fe- nilurea-4-sulfónico	Acido 1-hidroxinaf- talen-4,6-disulfó- nico	id.
20.	14) Acido 3-amino-3'-/beta- sulfhidroxipropionila- mino/-difenilurea-4- sulfónico	Acido 1-hidroxinaf- talen-4,6-disulfó- nico	id.
25.	15) id.	Acido 1-hidroxinaf- talen-3,6-disulfó- nico	id.



E J E M P L O 3

275560



15.

20.

25.

36,9 partes de ácido 1-amino-3- $\left[2',5',6'$ -tricloloropirimidil-(4')-metil-amino $\right]$ -bencen-6-sulfónico se disuelven para neutralización en 300 partes de agua, se trata a 10-15° sucesivamente con 6,9 partes de nitrito sódico y 25 partes de ácido chlorhídrico y se agita durante 2 horas a 10-15°. Luego se hace afluir la suspensión diazonica amarilla en el término de 30 minutos a una solución, que contiene en 300 partes de agua, 48,2 partes de ácido 2-(4'-sulfofenilureido)-5-hidroxinaftalen-7-sulfónico y 40 partes de bicarbonato sódico. Después de 3 horas de agitación finaliza la copulación. El nuevo colorante precipita con cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico diluido y se seca en vacío a 60-70°. Se obtiene un polvo rojo, que se disuelve en agua en color rojo anaranjado.

30.

Se impregna algodón con una solución que contiene en 1000 partes de agua, 20 partes del nuevo colorante, 20 partes de carbonato sódico, y 200 partes de urea, se seca a 40°, se somete durante 4 minutos a un tratamiento de secaje por calor a 140°, seguidamente se enjuaga y se enjabona hirviendo



21530

durante 15 minutos. Se obtiene una coloración rojo anaranjada limpia, de buena solidez a la luz y muy buena solidez a la humedad que es corroible blanco no solo en forma neutra sino también alcalina.

5. Se obtienen colorantes con propiedades análogas, si se utiliza en lugar de 36,9 partes de ácido 1-amino-3-(2',5',6'-tricloropirimidil-(4')-metil-amino)-benzen-6-sulfónico o de 48,2 partes de ácido 2-(4'-sulfofenilureido)-5-hidroxinaftalen-7-sulfónico en el ejemplo indicado más arriba, la dosis correspondiente de uno de los componentes de copulación o diazoicos indicados en la siguiente tabla.
- 10.

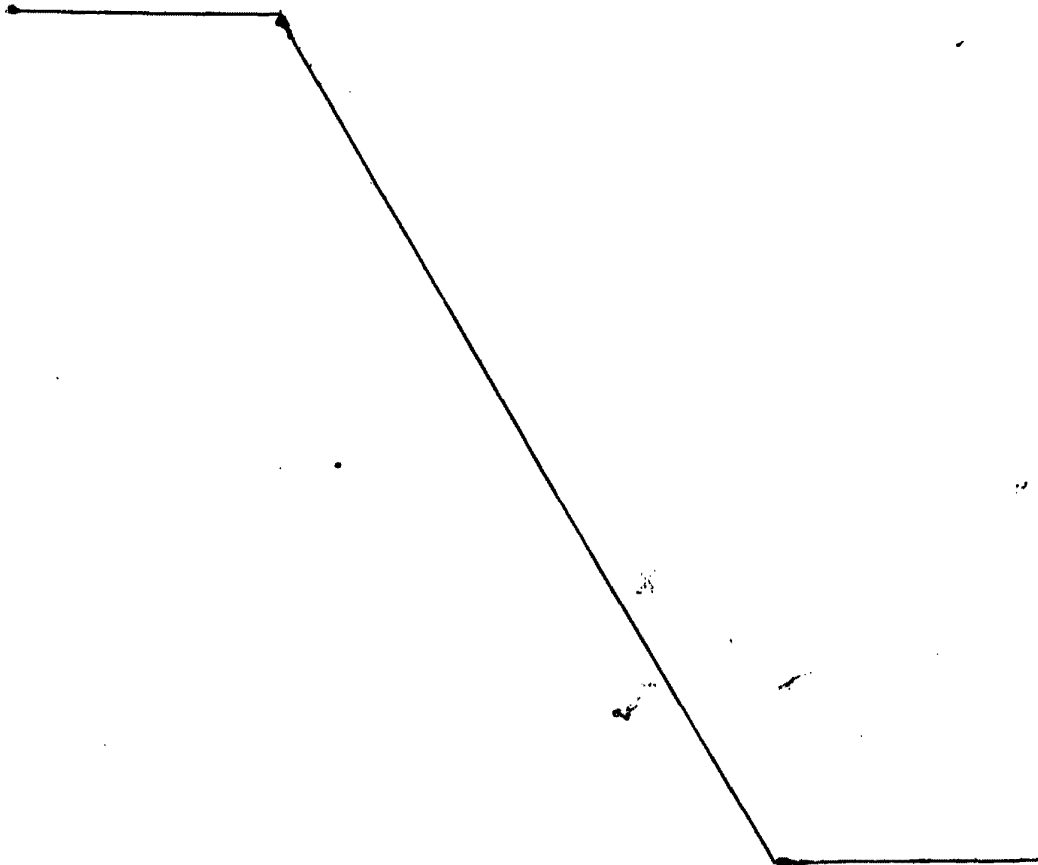




TABLA III

27333

Colo- ran- te Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Tono de co- lor sobre fibras de celulosa
5.	1) Acido 1-amino-3- $\sqrt{2',5'}$, 6'-tricloropirimidil- (4')-metilamino- $\sqrt{}$ -bencen- 6-sulfónico	Acido 2-(3'-sulfo- fenilureido)-8- hidroxinaftalen- 6-sulfónico	Escarlata
10.	2) id.	Acido 1-fenilurei- do-8-hidroxinafta- len-3,6-disulfónico	rojo
	3) id.	Acido 2-(4'-oxi-3'- -carboxi-5'-sulfo- fenilureido)-5-hi- droxinaftalen-7- sulfónico	naranja
15.	4) Acido 1-amino-3- $\sqrt{2',6'}$ - dicloropirimidil-(4')- amino- $\sqrt{}$ -bencen-6-sulfó- nico	id.	id.
	5) Acido 1-amino-3- $\sqrt{2',5'}$, 6'-tricloropirimidil- (4')-amino- $\sqrt{}$ -benzen-6- sulfónico	Acido 2-(4'-sulfo- fenilureido)-5-hi- droxinaftalen-7- sulfónico	id.
20.	6) Acido 1-amino-3- $\sqrt{4',6'}$ - diclorotriazinil-(2')- amino- $\sqrt{}$ -bencen-6-sulfó- nico	Acido 1-fenilureido -8-hidroxinaftalen- 4,6-disulfónico	rojo que tira a azul
	7) Acido 1-amino-3- $\sqrt{4'}$ -ami- no-6'-clorotriazinilami- no-(2')- $\sqrt{}$ -bencen-6-sulfó- nico	id.	id.
25.	8) Acido 1-amino-3- $\sqrt{4'}$ -etoxi -6'-clorotriazinilamino- (2')- $\sqrt{}$ -bencen-6-sulfónico	Acido 1-fenilureido -8-hidroxinaftalen -3,6-disulfónico	id.



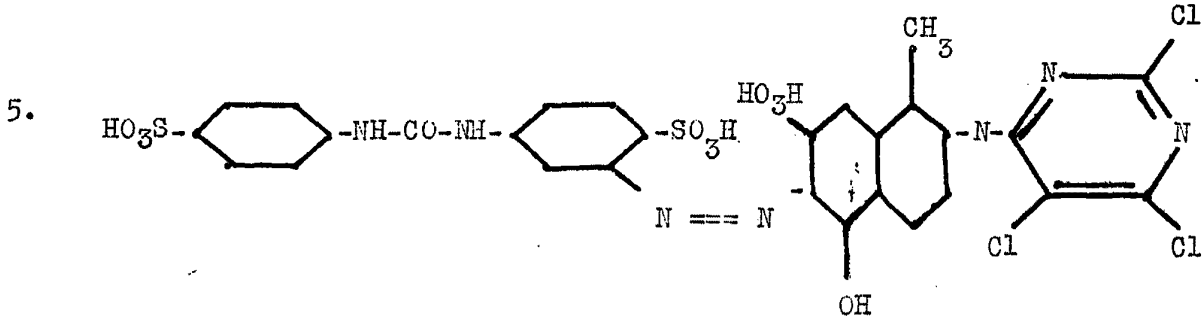
360

Colo- ran- te Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Tono de co- lor sobre fibras de celulosa
5.	9) Acido 1-amino-3-(4'-(3 ^a -sulfofenil-amino-6'-clorotriazinil-(2')-amino)-bencen-6-sulfónico	Acido 2-(3'-sulfofenilureido)-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico	naranja
	10) Acido 1-amino-3-(beta-clorocrotonilamino)-bencen-6-sulfónico	id.	id.
10.	11) Acido 1-amino-3-(beta-cloropropionilamino)-bencen-6-sulfónico	id.	id.
	12) Acido 1-amino-3-(2',5',6'-tricloropirimidil-(4')-amino)-bencen-6-sulfónico	Acido 1-fenilureido-8-hidroxi-naftalen-4,6-disulfónico	rojo
15.	13) Acido 1-amino-3-(2',5',6'-etilpirimidil-(4')-alquil-amino)-bencen-6-sulfónico	Acido 2-(3'-sulfofenilureido)-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	escarlata
	14) id.	Acido 2-(4'-sulfofenilureido)-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico	naranja
20.	15) 1-amino-3-(beta-sulfohidroxipropionilamino)-benceno	Acido 2-(4'-sulfofenilureido)-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico	id.
	16) id.	Acido 1-fenilureido-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	escarlata



EJEMPLO 4

27230



10.

38,7 partes de ácido 3-amino-difenilurea-4,4'-disulfónico se disuelven, como sal sódica, en 300 partes de agua, y se trata a 15° sucesivamente con 6,9 partes de nitrito sódico y 25 partes de ácido clorhídrico concentrado. Después de 2 horas de agitación a 15-20° se hace afluir la suspensión diazonica amarilla a 20-25° hasta una solución de 47,8 partes de ácido 2-[2',5',6'-tricloropirimidil-(4')-metil-amino]-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico y 40 partes de carbonato sódico en 400 partes de agua. Luego, cuando no se comprueba ningún grupo diazónico, se precipita el nuevo colorante mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico diluido y se seca en vacío. Se obtiene un polvo rojo, que se disuelve en agua con color rojo anaranjado.

15.

20.

25.

Se tiñe algodón o lana celulósica con el nuevo colorante, según uno de los procedimientos de aplicación descritos en los ejemplos 1-3, así se obtiene una coloración fuerte rojo anaranjada de buena solidez a la luz y a la humedad.

30.

Se obtienen colorantes con propiedades análogas, si se utiliza, en el ejemplo arriba indicado, en lugar de 38,7



275500

partes del ácido 3-amino-difenilurea-4,4'-disulfónico o de 47,8 partes del ácido 2-[2',5',6'-tricloropirimidil-(4')]-metil-amino-7-5-hidroxinaftalen-7-sulfónico, uno de los componentes de copulación o diazoicos indicados en la siguiente tabla.

5.

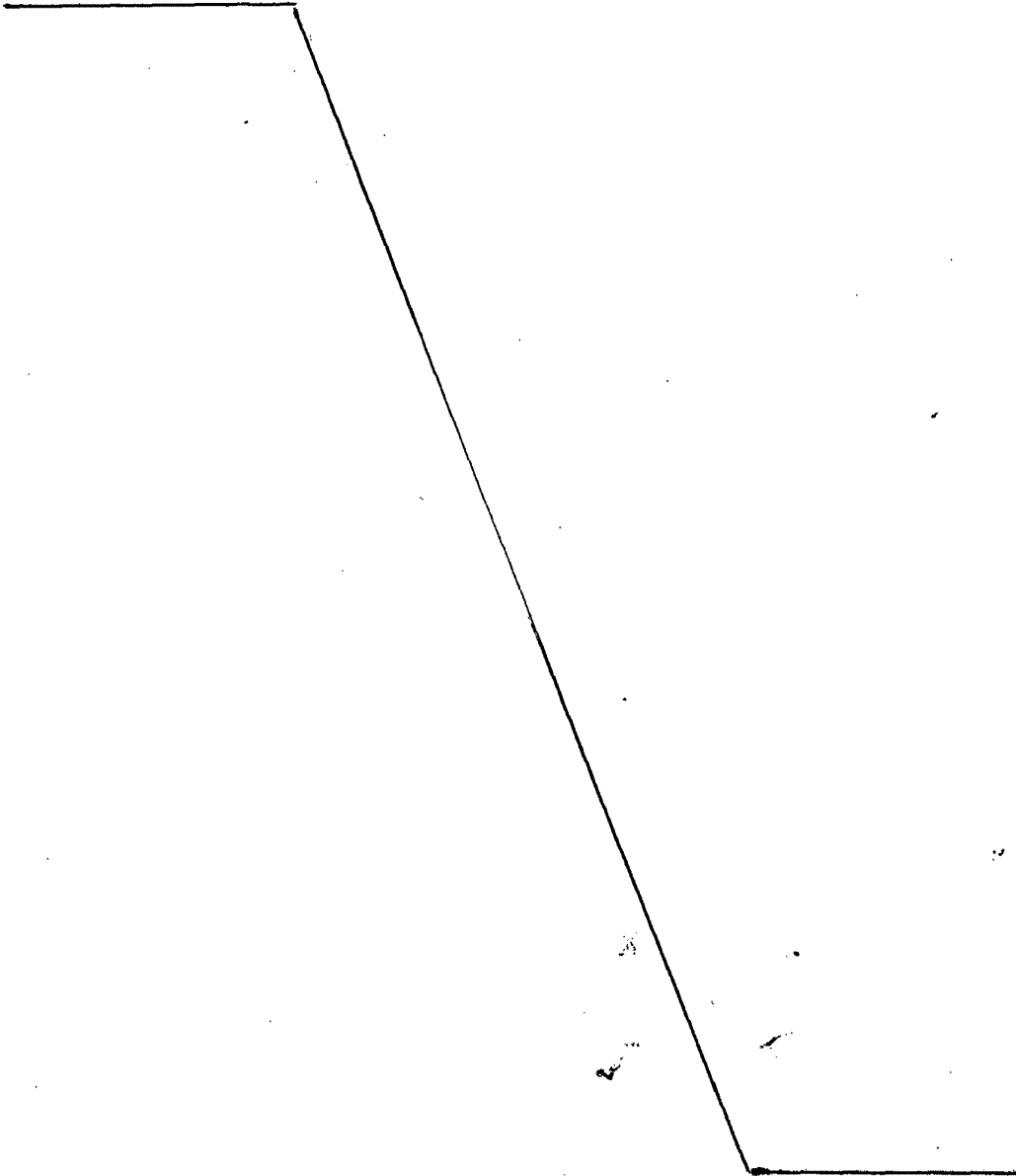




TABLA IV

275380

Colo- ran- te Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Tono de co- lor sobre fibras de celulosa
5.	1) Acido 3-amino-difenil- urea-4,4'-disulfónico	Acido 2-/[2',5',6'- triclopirimidil- (4')]-amino/8-hi- droxinaftalen-6- sulfónico	escarlata
10.	2) id.	Acido 1-/[4',6'-di- clorotriazinil-(2')) -amino/5-hidroxi- naftalen-7-sulfónico	rojo
	3) id.	Acido 1-(beta-cloro- rotonilamino)-8- hidroxinaftalen-3,6- disulfónico	rojo que tira a azul
15.	4) Acido 3-amino-difenil- urea-4,3'-disulfónico	Acido 1-/[2',6'-dico- ropirimidil-(4')]-me- til-amino/8-hidroxi- naftalen-3,6-disulfó- nico	rojo
20.	5) id.	Acido 1-(beta-cloro- propionilamino)-8- hidroxinaftalen- 4,6-disulfónico	id.
25.	6) id.	Acido 2-/[4'-amino -6'-clorotriazinil- (-2'))-metil-amino/ -8-hidroxinaftalen- 6-sulfónico	escarlata



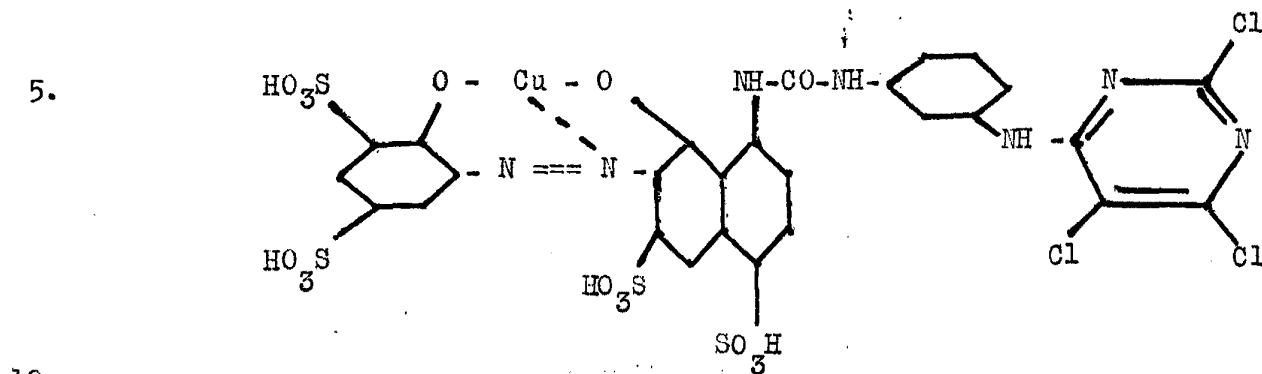
275560

Colorante No	Componente diazoico	Componente de copulación	Tono de color sobre fibras de celulosa
5.	7) Acido 3-amino-4'-hidroxi-3'-carboxi-difenilurea-4,5'-disulfónico	Acido 2-(4'-amino-6'-clorotriazinil-(2'))-etil-amino-7-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	rojo
10.	8) id.	Acido 1-(2',6'-dicloro-pirimidil-(4'))-amino-7-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo que tira a azul
	9) id.	Acido 1-acroilamino-8-hidroxi-naftalen-4,6-disulfónico	id.
15.	10) Acido 3-amino-difenilurea-4,4'-disulfónico	Acido 2-(2',5',6'-tricloro-pirimidil-(4))-etilamino-7-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	escarlata
	11) id.	Acido 1-(4',6'-triclorotriazinil-(2'))-etilamino-7-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico	id.
20.	12) id.	Acido 2-(beta-sulfohidroxi-propionilamino)-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico	id.



275560

EJEMPLO 5



15.

20.

25.

Se diazoan 26,9 partes de ácido 1-amino-2-hidroxibenzen-3,5-disulfónico en forma conocida y se copula en presencia de 30 partes de bicarbonato sódico con 69,8 partes de ácido 1-[3'-(2'',5'',6''-tricloropirimidil-(4'')-amino)-fenil ureido]-8-hidroxi-naftalen-4,6-disulfónico. El colorante producido se precipita con cloruro sódico; se filtra, se lava con solución de cloruro sódico diluido, se lava de nuevo en 500 partes de agua a 60° y se trata con 40 partes de acetato sódico cristalizado. Luego se hacen afluir en el término de 15 minutos, 25 partes de sulfato de cobre cristalizado diluido en 100 partes de agua y se agita de nuevo todavía 30 minutos a 60°. El colorante monoazoico metalizado se precipita con cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico y se seca en vacío a 60-70°. Se obtiene un polvo negro, que se disuelve en agua en color violeta.

30.

Se tiñe algodón o lana celulósica con el nuevo colorante, según uno de los procedimientos de aplicación des-



275560

critos en los ejemplos 1 a 3, se obtiene así una coloración violeta de muy buena solidez a la luz y a la humedad.

Se obtienen colorantes de propiedades análogas, si se utiliza en lugar de 26,9 partes de ácido 1-amino-2-hidroxibencen-3,5-disulfónico y de 69,8 partes de ácido 1- $\sqrt{3}$ '-(2^a,5^a,6^a-tricloropirimidil-(4^a)-amino)-fenilureido-7-8-hidroxinaftalen-4,6-disulfónico, la dosis correspondiente de uno de los componentes de copulación o diazoicos indicados en la tabla siguiente y los colorantes monoazoicos obtenidos se transforman con uno de los metales indicados en los complejos correspondientes.

5.

10.

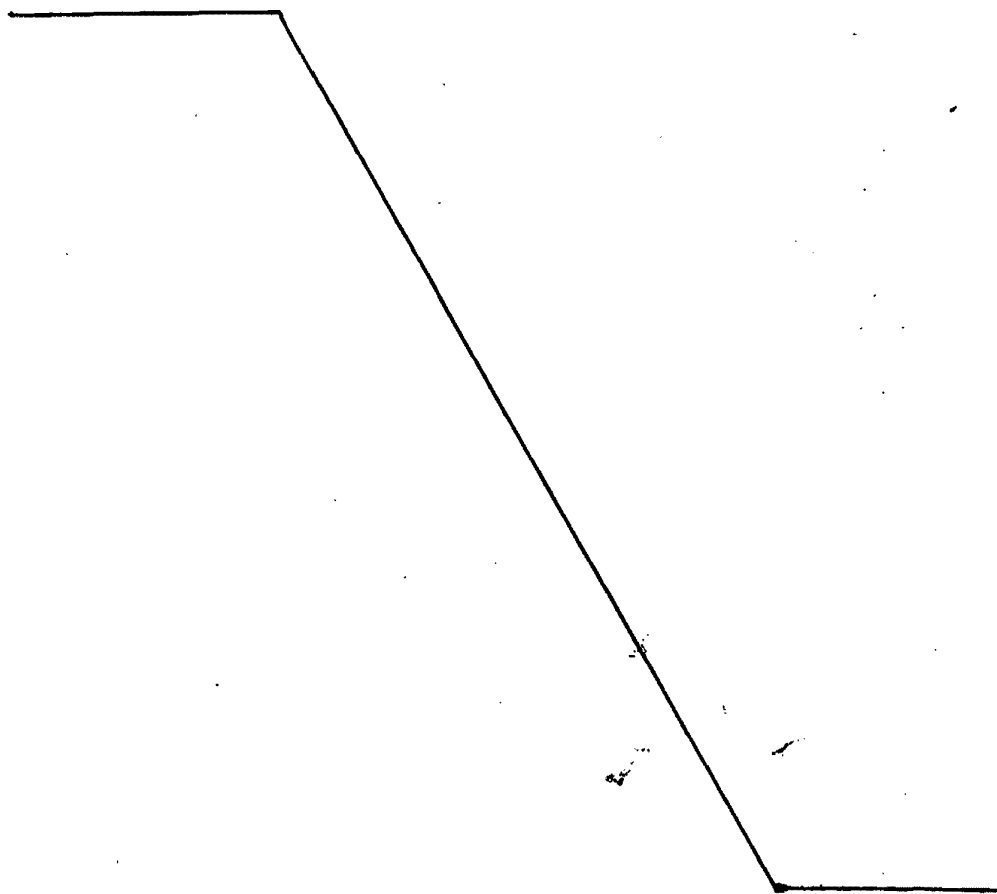




TABLA V

Colo- ran- te Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Metal pesado enlazado complejo	Tono de co- lor sobre fibras de celulosa
5.	1) Acido 1-amino-2-hidroxi- bencen-3,5-disulfónico	Acido 2- $\sqrt{3}$ '-(2",5", 6"-tricloropirimi- dil-(4")-amino)- fenilureido-7-8-hi- droxinaftalen-6- sulfónico	Cu	rubí
10.	2) id.	Acido 2- $\sqrt{3}$ '-(2",6"- dicloropirimidil- (4")-amino)-fenil- ureido-7-5-hidroxi- naftalen-7-sulfó- nico	Cu	id.
15.	3) Acido 1-amino-2-hidroxi- 6-nitro-naftalen-4-sul- fónico	id.	Cr/Co	negro
	4) Acido 1-amino-5- $\sqrt{4}$ '-6'- diclorotriazinil-(2')- amino-7-2-hidroxi bencen -3-sulfónico	Acido 1-fenilurei- do-8-hidroxi-nafta- len-4,6-disulfóni- co	Cu	azul que tira a rojo
20.	5) id.	Acido 2-fenilurei- do-6-hidroxi-nafta- len-8-sulfónico	Cr	negro
25.	6) Acido 1-amino-3- $\sqrt{4}$ '-(3"- sulfofenilamino)-6'-clo- rotriazinil-(2')-amino-7 -2-hidroxi bencen-5-sul- fónico	Acido 1-fenilureido -8-hidroxi-naftalen -3,6-disulfónico	Cu	violeta



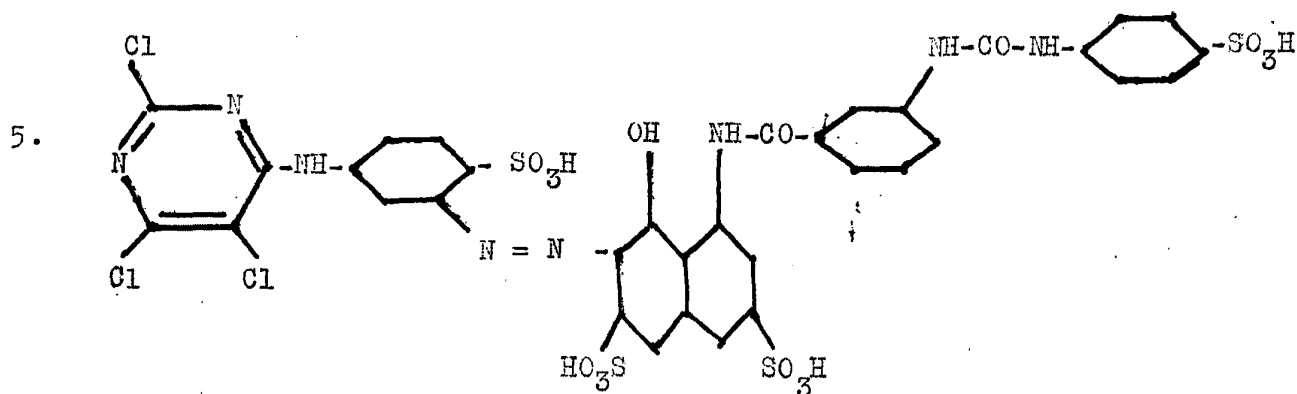
75563

Colo- ran- te Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Metal pesado enlazado complejo	Tono de co- lor sobre fibras de celulosa
5. 7)	Acido 1-amino-2-hidroxi- bencen-3,5-disulfónico	Acido 1- $\sqrt{3}$ '-(beta- cloropropionilami- no)-fenilureido/7- 8-hidroxi-naftalen -3,6-di sulfónico	Cu	violeta
10. 8)	1-amino-2-hidroxi bence n -5-metilsulfona	Acido 1- $\sqrt{4}$ '-(beta- clorocrotonilamino) -fenilureido/7-8-hi- droxi-naftalen-4,6- disulfónico	Cu	id.
9)	id.	Acido 1- $\sqrt{4}$ '-(3*-sul- fofenilamino)-6'- (clorotriazinil-(2*) -amino)-fenilureido/7- 8-hidroxi-naftalen -4,6-disulfónico	Cu	id.
15. 10)	Acido 2-amino-1-benzoi- co	Acido 2- $\sqrt{3}$ '-(2",5", 6"-triclóro-pirimi- dil-(4")-amino)-fe- nilureido/7-5-hidroxi- naftalen-7-sulfónico	Cr	pardo
20. 11)	Acido 4-amino-3-car- boxi-difenilurea-4'- sulfónico	id.	Cr	id.
12)	id.	1- $\sqrt{3}$ '-(2",5",6"-tri- clóro-pirimidil-(4") -amino)-fenil/7-3-me- til-5-pirazolona	Cr	amarillo
25. 13)	Acido 6-(2',5',6'-tri- cloropirimidil-(4')- amino)-2-amino-1-hi- droxi bence n-4-sulfónico	1- $\sqrt{3}$ '(4*-sulfofenil- ureido)-fenil/7-3-me- til-5-pirazolona	Co	pardo amarillo

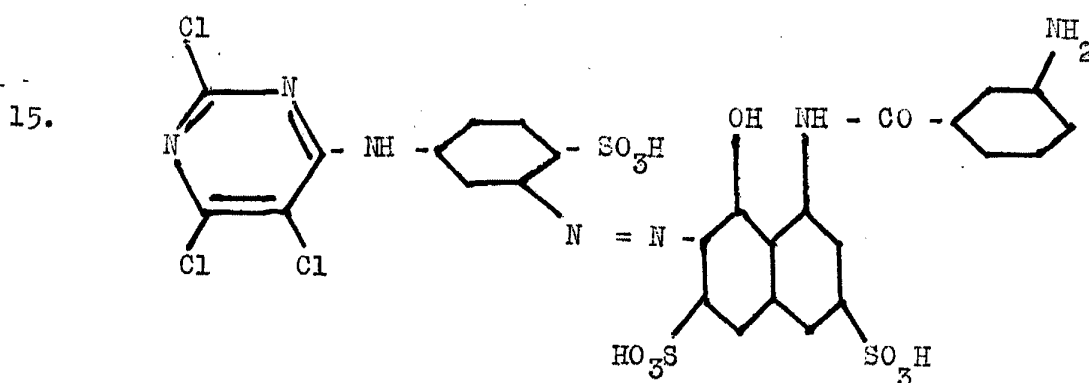


E J E M P L O 6

275560



10. 81,9 partes del colorante amino monoazoico, de la fórmula



20. se disuelven a 50°, como sal sódica, en 500 partes de agua, y a esta temperatura durante 1 hora, se trata con éster fenólico del ácido 4-sulfofenilcarbámico. Luego, cuando no se

25. comprueba ningún grupo amino libre, se precipita el nuevo colorante con cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico diluido y se seca a 60-70° en vacío. Se obtiene un polvo rojo oscuro, que se disuelve en agua con color rojo que tira a azul.

30. Se tiñe algodón o lana celulósica, según uno de los



275560

procedimientos de aplicación descritos en los ejemplos 1-3, se obtiene así una coloración brillante, roja azulada de buena solidez a la luz y a la humedad.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

5.

10.



en la que

275560

- A y B significan independientemente una de otra, un radical de benceno, de naftaleno o de pirazolona,
5. "arilo" significa un radical de fenilo o naftaleno eventualmente substituídos,
- Y_1 e Y_2 significan un oxígeno y la otra también oxígeno o un grupo carboxi, imino o imido.
10. Me significa un metal pesado de número atómico entre 24 y 29, que está coordinado eventualmente, todavía con un formador de complejo no teñido o teñido.
- R significa un átomo de hidrógeno o un grupo alkilo inferior eventualmente substituído.
15. Z significa un radical orgánico, que contiene como anión desdoblable, substituyentes móviles o grupos aptos de adición.
- K, m y p significan cada una un número entero positivo de valor 2 a lo sumo, y
20. q significa un número entero positivo de valor 2 por lo menos.
2. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de un compuesto diazonico, de benceno o de naftaleno sulfonado.
25. 3. Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por la utilización de un compuesto de hidroxinaftaleno como componente de copulación.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por la utilización de una 5-pirazolona como componente de copulación.
- 30.

275560



5. Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por la utilización de sendos componentes diazo y de copulación que contienen juntos solamente un grupo fenilureido eventualmente substituído.

5. 6. Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por la utilización de sendos componentes diazo y de copulación, que contienen juntos solamente un grupo $\begin{matrix} /R \\ -N \\ \backslash Z \end{matrix}$, en el que Z es un radical de halogenodiazinila o de halogenotriazinila.

10. 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por la utilización de componentes con un grupo $\begin{matrix} /R \\ -N \\ \backslash Z \end{matrix}$, en el que Z es un radical de tricloropirimidilo.

15. 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el que una alternativa de realización se caracteriza porque se utilizan componentes, que en lugar del grupo $\begin{matrix} /R \\ -N \\ \backslash Z \end{matrix}$, contienen un grupo amino $\begin{matrix} /R \\ -N \\ \backslash H \end{matrix}$ condensable o un substituyente transformable en uno de tales grupos, para lo cual se hace reaccionar, eventualmente antes o después de la reacción de un colorante azoico metalizable, con un agente que introduce un metal pesado de

20. número atómico entre 24 y 29 y después de la producción del substituyente $\begin{matrix} /R \\ -N \\ \backslash H \end{matrix}$, se hace reaccionar el grupo amino condensable con un compuesto que introduce el radical Z.

25. 9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que una alternativa de realización se caracteriza porque se utilizan componentes, que en lugar del grupo $-NH-CO-NH-$ arilo, contienen un grupo amino NH_2 condensable o un substituyente transformable en uno de éstos, para lo cual se hace reaccionar eventualmente antes o después de la reacción de un colorante azoico metalizable, con un agente que introduce un metal pesado

30. de número atómico entre 24 y 29 y después de la producción de

275560



substituyente $-NH_2$ éste se hace reaccionar con un éter fenólico del ácido arilcarbámico o con un isocianato de arilo eventualmente substituído ulteriormente.

10. Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos.

5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 43 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 de Marzo de 1962

10.

J.R. GEIGY, A.G.

p.a.

J. R. GEIGY MARQUES

P. P.