



PATENTE DE INVENCION

Le A 9185-Sp

32 1234

Memoria Descriptiva
sobre

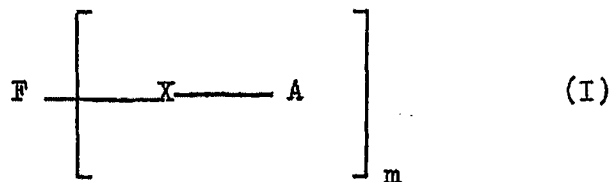
"Procedimiento para la producción de
colorantes reactivos".

=.=.=.=.=.=

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en: Leberkusen-Bayerwerk,
Alemania.

=.=.=.=.=.=

La presente invención se refiere a nuevos
valiosos colorantes reactivos de la fórmula general I



321234

321234

- 2 -



En esta fórmula significan F el resto de un colorante orgánico, X una ligadura directa o un miembro de puente, A un anillo heterocíclico de cinco miembros que contiene por lo menos un sustituyente reactivo sulfonilo ligado a un átomo de carbono del anillo heterocíclico, y m un número de 0,5 a 8.

- 5.
- En los colorantes de la fórmula general (I), según la definición, el resto A ya sea está conectado en ligadura directa con el resto de colorante F o
10. bien está ligado con el resto de colorante F por intermedio de cualquier miembro de puente. Como miembros de puente son preferidos los miembros de puente conteniendo nitrógeno, particularmente grupos amino o amido. Los grupos amino o amido pueden llevar sustituyentes ulteriores, tales como grupos alquilo de
15. bajo peso molecular (preferiblemente de C_1 hasta C_5), aralquilo, cicloalquilo o arilo, pero de preferencia están presentes en la forma -NH- no sustituida ulteriormente. Los grupos amino a su vez pueden estar ligados ya sea directamente con un anillo aromático del
20. colorante, por una parte, o con el resto A, por otra parte, o sea, por intermedio de un miembro de puente ulterior, tal como $-SO_2-$ o $-CO-$ (como en el caso de la ya mencionada agrupación amida), o un grupo alquileno,
25. un grupo arileno, arileno- SO_2 , arileno- $CO-$, arilenamino o aralquilenamino o un anillo de triazina o de diazina, un grupo arilenamido sulfonilo o miembros de otra índole, con el resto aromático del colorante F, por una parte, y con el resto A, por otra parte. Si tales
30. miembros de puente ulteriores contienen sistema de

321234

- 3 -



anillos heterocíclicos, como en el caso de restos triazinilo y pirimidinilo, entonces también éstos pueden tener todavía átomos o agrupaciones capaces de reaccionar, tales como átomos de halógenos o sustituyentes sulfonilo.

- 5.
- Como sustituyentes reactivos sulfonilo en el resto A entran en consideración restos alquilsulfonilo de bajo peso molecular con preferiblemente 1 a 5 átomos de carbono, tales como los restos metilsulfonilo, etilsulfonilo o propilsulfonilo; restos arilsulfonilo, tales como los restos fenilsulfonilo, p-toluolsulfonilo, p-clorofenilsulfonilo; restos aralquilsulfonilo, tales como los restos bencilsulfonilo y p-tolilmetilsulfonilo, y también restos
- 10.
- 15.
- heterosulfonilo, tales como el resto 2-benzotiazol-sulfonil.

El anillo heterocíclico A de cinco miembros que comprende, por lo menos, un sustituyente reactivo sulfonilo, no contiene anillos ulteriores agregados por condensación. El sistema de anillo A puede ser, por ejemplo, un resto imidazol, tiazol, 1,2,4-triazol, 1,2,4-tiadiazol o 1,2-isotiazol.

La ligadura del anillo heterocíclico A de cinco miembros con X, respectivamente con F, si X significa una ligadura directa, parte ya sea de un átomo de carbono del anillo heterocíclico de cinco miembros o de un heteroátomo de este anillo, particularmente de un átomo de nitrógeno.

El anillo heterocíclico de 5 miembros A contiene, como heteroátomos preferiblemente átomos

30.



de oxígeno, azufre y/o nitrógeno en forma de las agrupaciones, respectivamente átomos, -O-, -S-, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$, =N-,

$\begin{array}{c} \text{-N-} \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array}$ ó $\begin{array}{c} \text{-N-} \\ | \\ \text{X} \end{array}$, representando X hidrógeno o un sustituyen-

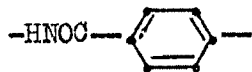
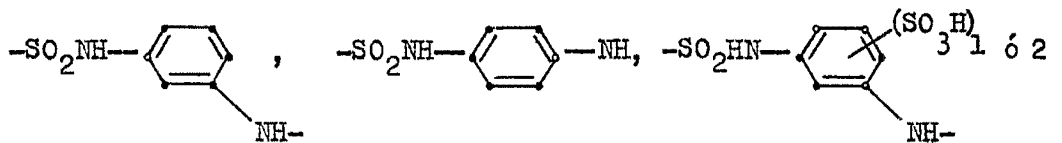
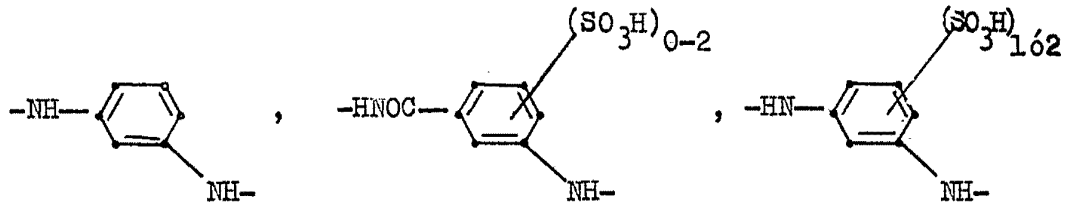
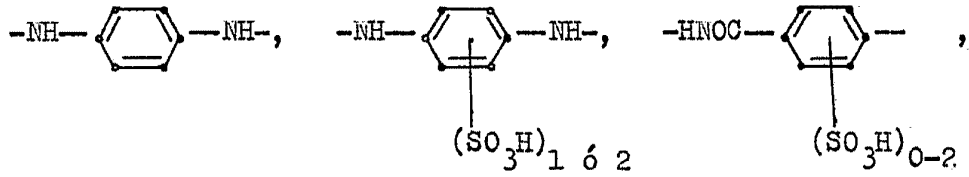
te, por ejemplo, un radical alquilo, aralquilo o arilo,

5. que a su vez puede contener sustituyentes, respectivamente miembros de puente ulteriores.

10. El anillo heterocíclico A de cinco miembros es preferiblemente aromático, pero puede ser también de naturaleza hidroaromática. Agrupaciones preferidas de anillos heterocíclicos A son tales que contienen, por lo menos, dos átomos de nitrógeno heterocíclicamente ligados y un átomo de azufre heterocíclicamente ligado.

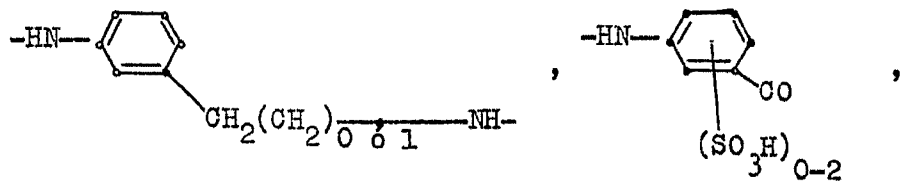
15. Además de, por lo menos, un sustituyente reactivo sulfonilo y de la ligadura directa o del miembro de puente, mediante el cual el anillo de cinco miembros está ligado con la molécula de colorante, el anillo heterocíclico de cinco miembros A puede contener sustituyentes ulteriores, tales como grupos alquilo, por ejemplo, metilo o etilo; aralquilo, por ejemplo, bencilo; arilo, por ejemplo, fenilo, que a su vez pueden contener cualesquiera sustituyentes ulteriores; además grupos hidroxilo, mercapto, amino, acilamino, grupos amino sustituidos, grupos alquiloxi, aralquiloxi, ariloxi, alquiltio, aralquiltio, ariltio, halógeno, particularmente cloro o bromo, grupos carboxilo, carbalcoxi, carbonamido, alquilcarbonilo, aralquilcarbonilo, arilcarbonilo, ácido sulfínico, ácido sul-
- 20.
- 25.

321234



así como las correspondientes N-alquil

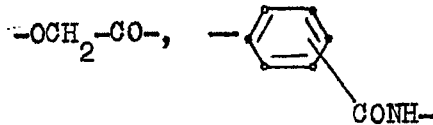
(1-5C) amidas, respectivamente aminas



321234



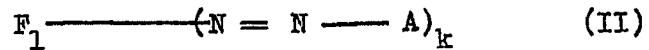
- 7 -



así como las correspondientes N-alquilo(1-5 C) amidas, respectivamente aminas de los citados compuestos.

Un miembro de puente apropiado ulterior es la agrupación azoica -N=N . En un caso especial, los

5. nuevos colorantes corresponden a la fórmula



10. en la cual representan F_1 el componente restante de un colorante azoico, A el resto de un anillo heterocíclico de cinco miembros que contiene, por lo menos, un sustituyente reactivo sulfonilo ligado a un átomo de carbono del anillo heterocíclico, k el número 1 ó 2; F_1 es, en esta fórmula, por ejemplo, el resto de un componente de copulación; sin embargo, F_1 puede representar también cualquier otro resto aromático carbocíclico o heterocíclico, adecuado para sintetizar

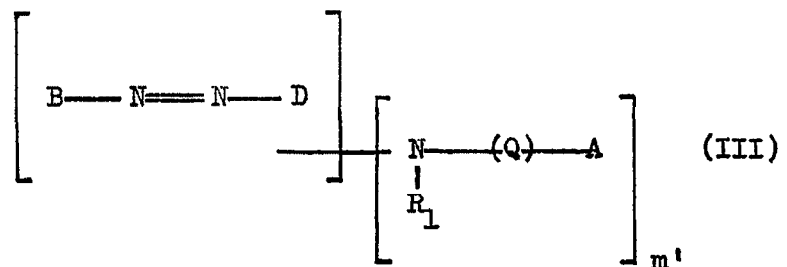
15. el colorante azoico (II), por ejemplo, por condensación.

Los nuevos colorantes pueden pertenecer a las más diversas clases, por ejemplo, a la serie de los colorantes mono o poliazoico libres de metales



o conteniendo metales, de los colorantes azaporfínicos libres de metales o conteniendo metales, tales como los colorantes Cu o N-ftalocianinas, de los colorantes de antraquinona, oxazina, dioxazina, trifenilmetano, azometina, benzantrona y dibenzantrona y de los nitrocolorantes, así como de los compuestos de condensación policíclicos de los compuestos de antraquinona, benzantrona y dibenzantrona. Dentro del cuadro de estas clases de estos colorantes, entre otros, son particularmente valiosos los colorantes de las composiciones generales:

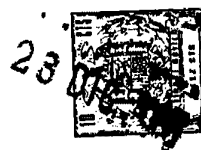
1. Colorantes azoicos



en la cual B y D representan restos aromáticos, carbocíclicos o heterocíclicos, por ejemplo, B el resto de un componente diazoico carbocíclico de la serie de benzol o naftalina y D el resto de un componente de copulación enólico o fenólico, por ejemplo, de una (5)-pirazolona, de una arilamida de ácido acetoacético, de una oxinaftalina o de una amino-naftalina, etc., pudiendo B y D contener por lo demás cualesquiera sustituyentes usuales en colorantes azoicos, entre ellos también grupos azoicos ulteriores; R_1

321234

- 9 -



5. representa un sustituyente o preferiblemente un átomo de hidrógeno; Q significa una ligadura directa o un grupo $-CO-$ o $-SO_2-$ y m' es un número entero, preferiblemente el número 1 ó 2; A representa el resto de un anillo heterocíclico de cinco miembros que contiene por lo menos un sustituyente reactivo sulfonilo ligado a un átomo de carbono del anillo heterocíclico.

10. Colorantes particularmente valiosos de esta serie son tales que son solubles en agua y particularmente tales que contienen grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido carboxílico. Los colorantes azoicos pueden ser libres de metales y pueden contener metales, siendo de un interés preferido, entre los complejos metálicos, los complejos de cobre, cromo y cobalto.

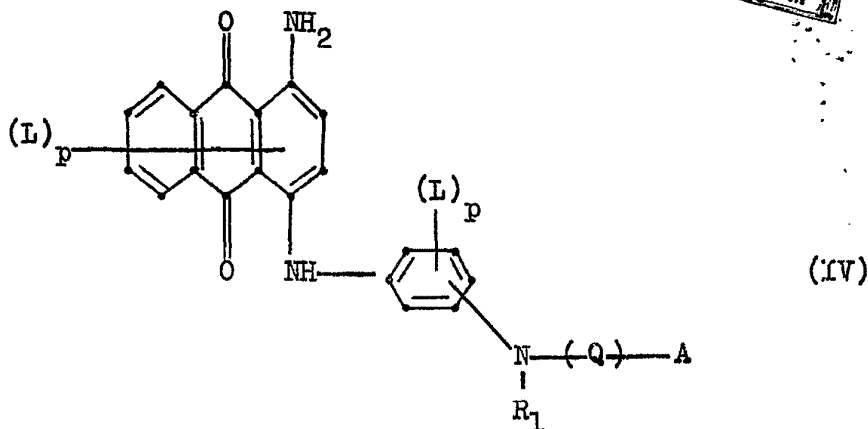
15. Colorantes azoicos importantes son, por ejemplo, tales de la serie de benzol-azo-naftalina, de la serie de benzol-azo-1-fenil-5-pirazolona, de la serie benzol-azo-aminonaftalina, de la serie de naftalino-azo-naftalina, de la serie de naftalino-azo-1-fenil-pirazolona-(5) y de la serie de estilbeno-azo-benzol, siendo también aquí preferidos los colorantes que contienen grupos ácido sulfónico. En

20. el caso de colorantes azoicos complejos metálicos; los grupos ligados por complejos metálicos se encuentran preferiblemente en las posiciones o con relación al grupo azoico, por ejemplo, en forma de agrupaciones o, o'-dihidroxi-, o-hidroxi-o'-carboxi, o-carboxi-o'-amino y o-hidroxi-o'-aminoazo.

25.

30.

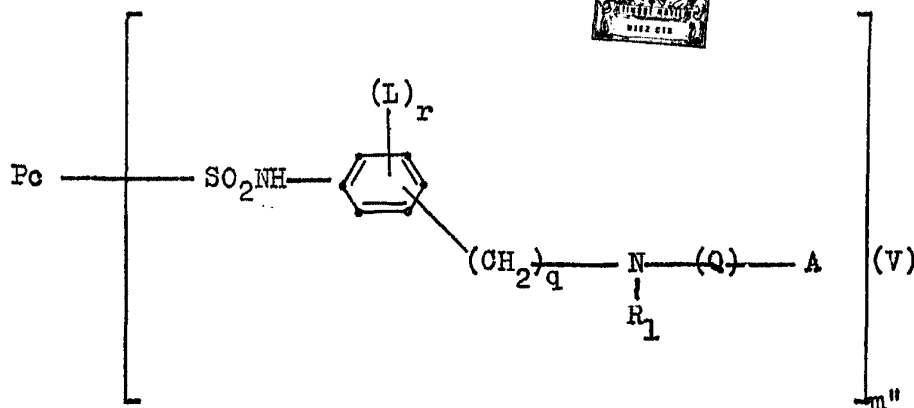
2. Colorantes de antraquinona.



- En esta fórmula significan L hidrógeno o sustituyentes, entre éstos particularmente el grupo ácido sulfónico, p el número 1, 2 ó 3, R_1 un sustituyente o preferiblemente hidrógeno, Q una ligadura directa o una agrupación $-CO-$ o $-SO_2-$, y A un resto de un anillo heterocíclico de cinco miembros que contiene, por lo menos, un sustituyente reactivo sulfonilo ligado a un átomo de carbono del anillo heterocíclico.
- 5.
10. También dentro del cuadro de estos colorantes, son preferidos los productos hidrosolubles gracias a que se prestan ventajosamente bien para teñir y estampar fibras que contienen celulosa, comprobando ser particularmente apropiados los colorantes sustituidos por grupos ácido sulfónico.
- 15.
3. Colorantes azaporfínicos

321234

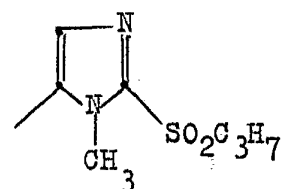
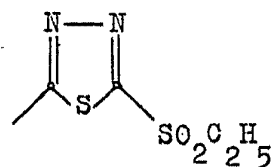
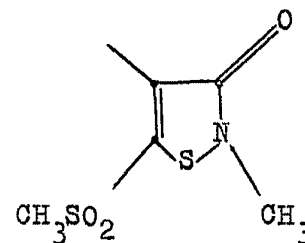
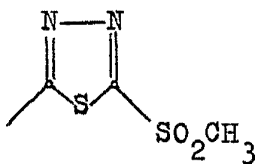
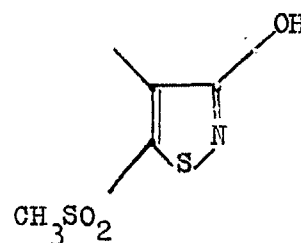
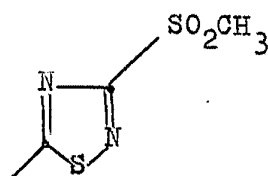
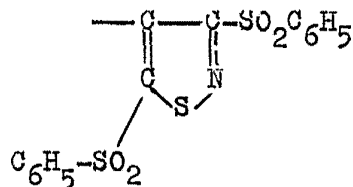
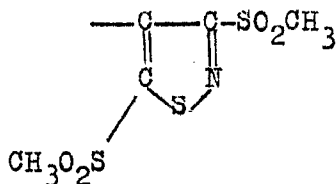
- 11 -

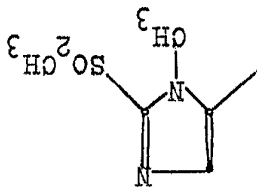
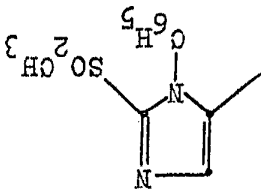
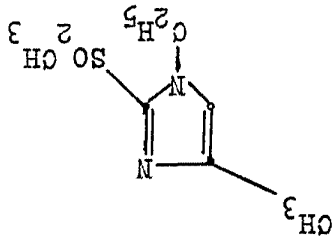
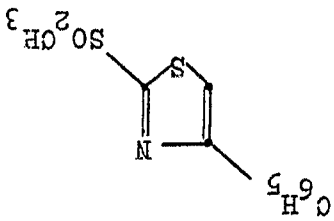
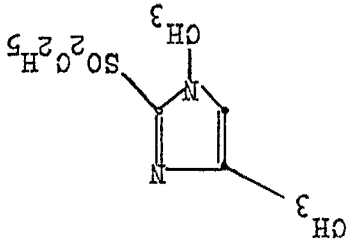
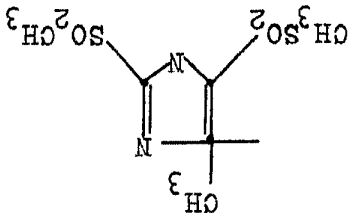
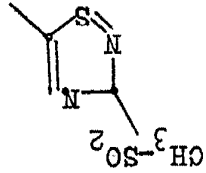
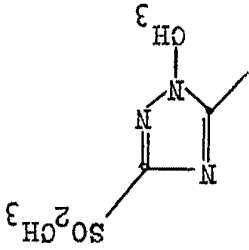


- En esta fórmula representan Pc el resto de una ftalocianina, por ejemplo, de una Cu o Ni-ftalocianina o de una tetrafenil-Cu o Ni-ftalocianina, L hidrógeno o un sustituyente, siendo preferido como sustituyente el grupo ácido sulfónico, r el número 1 ó 2, q el número 0, 1 ó 2, R₁ un sustituyente o preferiblemente hidrógeno, Q una ligadura directa o una agrupación -CO- o -SO₂-, A el resto de un anillo heterocíclico de cinco miembros que contiene, por lo menos, un sustituyente reactivo sulfonilo ligado al átomo de carbono del anillo heterocíclico, y m'' un número de 0,5 a 4. El resto de ftalocianina naturalmente puede contener sustituyentes ulteriores, particularmente grupos ácido sulfónico y sulfonamido.
5. Colorantes hidrosolubles de ftalocianina de la fórmula (V) que son preferidos para la aplicación a materiales que contienen celulosa, son particularmente tales que en el resto Pc y, en el caso dado, adicionalmente como sustituyente L contienen grupos ácido sulfónico.
- 10.
- 15.
- 20.

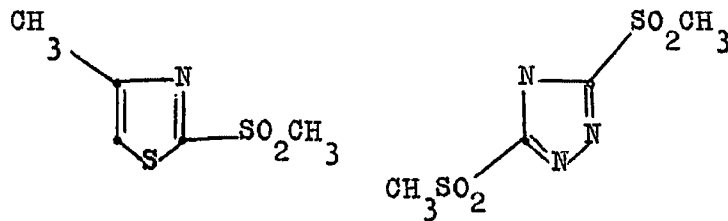
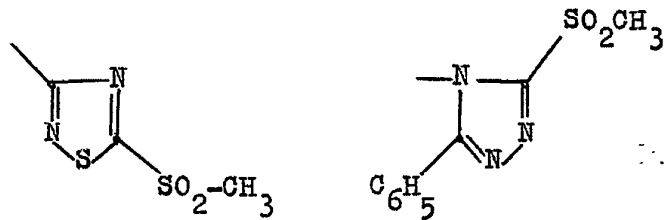


Ejemplos de apropiados restos heterocíclicos de cinco miembros A en colorantes de las fórmulas (I), (II), (III), (IV) y (V) son:





321234



Los anillos heterocíclicos de cinco miembros, según la definición, no contienen anillos agregados por sustitución.

- El resumen precedente de una selección de apropiados colorantes azoicos, de antraquinona y azaporfina, así como de sistemas de anillos heterocíclicos A no constituye ninguna limitación de las fórmulas generales y, es decir, ni con respecto a las posibilidades preparativas para la producción
5. de tales colorantes dentro del alcance de la fórmula (I), ni en cuanto a las propiedades valiosas desde el punto de vista de la aplicación técnica de estos productos se refiere. Por lo demás, los nuevos colorantes pueden contener cualesquiera sustituyentes usuales en colorantes, tales como las agrupaciones ácido sulfónico, ácido carboxílico, alquilamino, aralquilamino, arilamino, acilamino, nitro,
- 10.
- 15.

321234

28



- 15 -

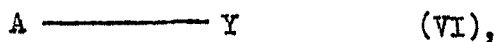
- ciano, halógeno, hidroxilo, alcoxi, tioéter, agrupaciones azo y similares. Por lo demás, los colorantes pueden contener agrupaciones ulteriores que pueden ser fijadas, tales como los grupos mono o dihalogen-
5. triazinilamino, mono, di o trihalogenpirimidinilamino, 2,3-dihalogenquinoxalino-6-carbonilamino o 6-sulfonilamino, 1,4-dihalogen-ftalazino-6-carbonilamino o 6-sulfonilamino, 2-halogen-benzotiazol-5-carbonilamino o 5-sulfonilamino, grupos esterificados de oxalquil-
10. amidas de ácidos sulfónicos o de oxalquilsulfonas, grupos fluoruro sulfónico, halogenalquilamino, acrililamino, halogenacilamino y similares.

- Los nuevos colorantes de la fórmula (I) son obtenidos, si en colorantes o productos previos
15. de colorantes según una metodología en sí conocida se introduce un anillo heterocíclico de cinco miembros que contiene por lo menos un sustituyente reactivo sulfonilo ligado al átomo de carbono del anillo heterocíclico, y en el caso de partirse de los productos previos de colorantes, éstos se transforman
20. en los deseados colorantes finales.

- La introducción del heterociclo de cinco miembros conteniendo por lo menos un sustituyente reactivo sulfonilo, en los colorantes o productos
25. previos de colorantes puede llevarse a cabo según diversos métodos preparativos. Así, colorantes o productos previos de colorantes que contienen grupos amino o amido y que contienen, vinculado con el nitrógeno de amina o amida, un átomo de hidrógeno capaz
30. de reaccionar, se hacen reaccionar con compuestos de



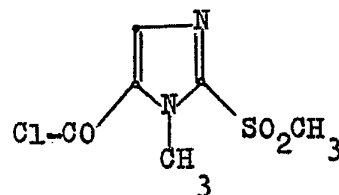
la fórmula general



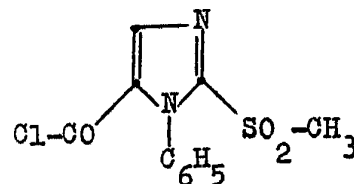
- en la cual A representa un anillo heterocíclico de cinco miembros que contiene por lo menos un sustituyente reactivo sulfonilo ligado al átomo de carbono del anillo heterocíclico, e Y significa un resto aniónicamente dissociable, y en el caso de partirse de productos previos de colorantes, éstos se transforman en forma apropiada en los deseados colorantes finales. Entre los sustituyentes Y capaces de reaccionar y dissociables como restos aniónicos, tienen un interés preferido los sustituyentes cloro, bromo y sulfonilo. Restos ulteriores aniónicamente dissociables y apropiados son, por ejemplo, grupos F, SO_3M (siendo M hidrógeno o un catión metálico), amonio cuaternario, alquilmercapto, nitrilo, alcoxi o ariloxi.

Compuestos de anillo heterocíclico de cinco miembros de la fórmula (VI), apropiados para la reacción son, por ejemplo:

Cloruro de ácido 2-metilsulfonil-
1-metilimidazol-5-carboxílico

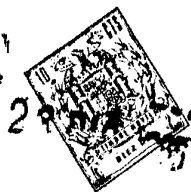


cloruro de ácido 2-acetilsulfonil-
1-fenilimidazol-5-carboxílico

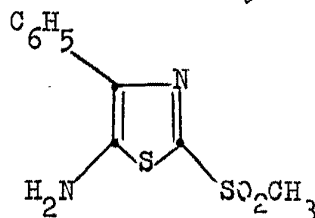


321234

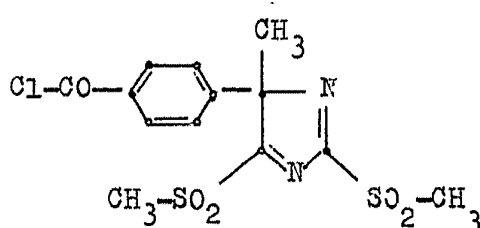
- 17 -



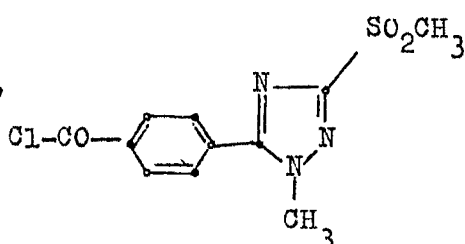
2-metilsulfonil-4-fenil-5-aminotiazol



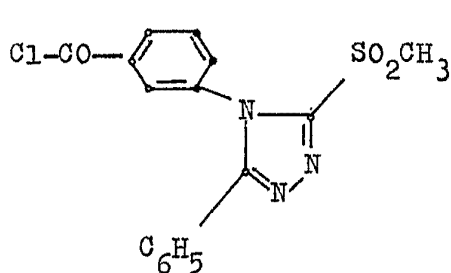
cloruro 4-[2',5'-bis-metilsulfonil-4-metil-4'H-imidazolil-(4')]7-benzoílico



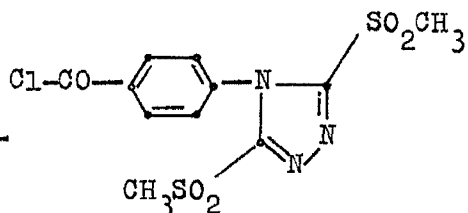
cloruro 4-[1'-metil-3'-metilsulfonil-1'H-1',2',4'-triazolil-(5')]7-benzoílico



cloruro 4-[3'-metilsulfonil-5'-fenil-4'H-triazol-1',2',4'-ilo-(4')]7-benzoílico



cloruro 4-[3',5'-bis-metilsulfonil-4'H-triazol-1',2',4'-ilo-(4')]7-benzoílico

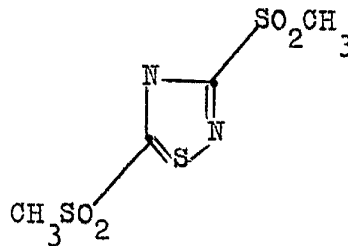


321234

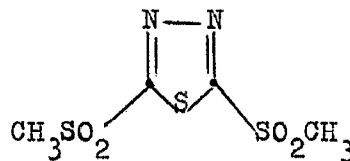
- 18 -



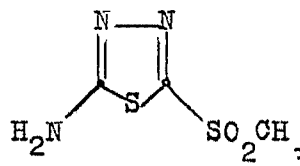
3,5-bis-metilsulfonil-
1,2,4-tiodiazol



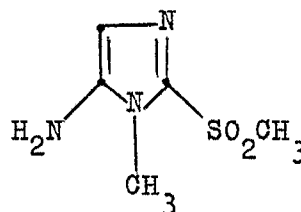
2,5-bis-metilsulfonil-
1,3,4-tiodiazol



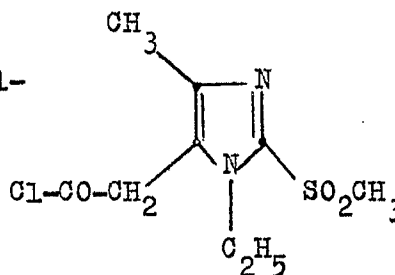
2-metilsulfonil-5-
amino-1,3,4-tiodi-
azol



1-metil-2-metil-
sulfonil-5-amino-
imidazol



cloruro [1-etil-4-
metil-2-metilsulfonil-
imidazolil-(5)]-
acetílico



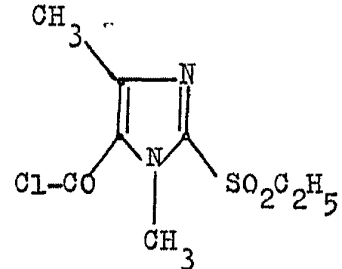
321234

- 19 -

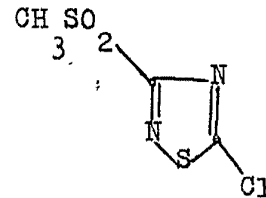
28



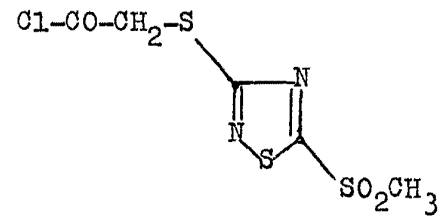
cloruro de ácido 1,4-
dimetil-2-etilsulfonil-
imidazol-5-carboxílico



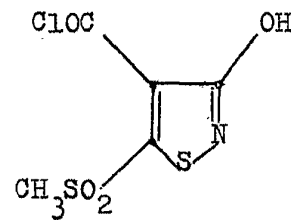
3-metilsulfonil-5-
cloro-1,2,4-tiodi-
azol



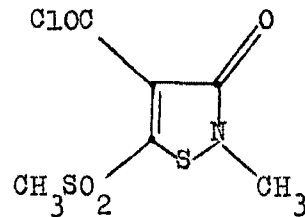
cloruro S-[5-metilsulfonil-
1,2,4-tiodiazolil-(3)]-
mercapto-acetílico



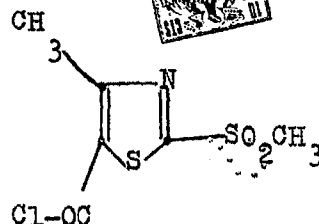
cloruro de ácido 3-hidroxi-
5-metilsulfonil-isotiazol-
4-carboxílico



cloruro de ácido 2-metil-
5-metilsulfonil-isotiazolin-
3-on-4-carboxílico



cloruro de ácido 4-metil-
2-metilsulfonil-tiazol-5-
carboxílico



- La reacción de colorantes o productos previos de colorantes que contienen grupos amino, respectivamente amido, con compuestos heterocíclicos de la fórmula (VI) es realizada, según la clase de compuestos de partida utilizados, en un medio orgánico-acuoso o acuoso a temperaturas de -10°C hasta $+80^{\circ}\text{C}$, preferiblemente en presencia de medios de condensación alcalinos, tales como piridina, soluciones acuosas de carbonatos o hidróxidos alcalinos.
- 5.
10. En la aplicación de productos intermedios de colorantes, los productos de condensación obtenidos son transformados en una forma en sí usual en los deseados colorantes finales. Este procedimiento es de un interés preferido para la producción de colorantes azoicos, condensándose primeramente, por ejemplo, un componente diazoico y/o de copulación que contiene un grupo amino o amido capaz de reaccionar, con el componente reactivo (VI) y transformándose subsiguientemente el producto intermedio obtenido, por diazotación y/o copulación y/o condensación en un colorante azoico.
- 15.
- 20.

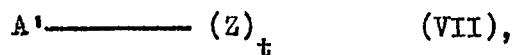
En éste posteriormente pueden llevarse a cabo reacciones de transformación ulteriores, tales como los usuales en colorantes azoicos, por ejemplo,

321234

- 21 -



- reacciones de acilación, condensación, reducción y metalización. También en la preparación de otros colorantes, particularmente tales de la serie de ftalocianina y antraquinona, puede realizarse la
5. condensación de un componente reactivo (VI) primeramente con un producto intermedio, por ejemplo, con m-fenilendiamina o un ácido de m-fenilendiamino sulfónico y a continuación puede condensarse ulteriormente el producto de reacción obtenido, con,
10. por ejemplo, ácido bromo-amínico (ácido 1-amino-4-bromo-antraquinon-2-sulfónico) para formar un colorante reactivo de antraquinona, o con un halogenuro de ácido Cu o Ni-ftalocianino-sulfónico para formar un colorante reactivo de ftalocianina.
15. Una variante ulterior para la producción de los nuevos colorantes de la fórmula (I) consiste en que colorantes o particularmente productos intermedios de colorantes, que contienen grupos amino o amido y que en el grupo amino o amido contienen un átomo de hidrógeno intercambiable, se hacen reaccionar con compuestos de la fórmula general
- 20.



25. en la cual representan A' un anillo heterocíclico de cinco miembros, Z un resto aniónicamente dissociable, con excepción de un resto sulfonilo, y t el número 2 ó un número mayor de 2, bajo reemplazo de uno de los restos aniónicamente dissociables Z, y subsiguientemente se transforman el resto o los restos Z restantes, de una manera en sí conocida,



en sustituyentes sulfonilo, y al partirse de productos previos de colorantes, éstos se transforman en los deseados colorantes finales.

- El intercambio de uno o varios sustituyentes aniónicamente dissociables Z, por ejemplo, de átomos de halógeno, por sustituyentes sulfonilo, puede realizarse, por ejemplo, de tal manera que los compuestos se hacen reaccionar con sulfinatos alquílicos o arílicos o, si Z representa, por ejemplo, un grupo alquilmecapto o arilmecapto aniónicamente dissociable, éstos se transforman en los correspondientes restos sulfonilo mediante apropiados medios de oxidación, tales como peróxido de hidrógeno, hipohalogenitos, cloro permanganatos.
15. Los colorantes susceptibles de obtenerse según los diversos procedimientos descritos, como ya se lo ha mencionado para algunos casos, pueden ser sometidos a reacciones ulteriores usuales para colorantes, por ejemplo, tratándose colorantes metalizables con agentes que ceden metales, particularmente con sales de cromo, cobalto, cobre o níquel, o reduciéndose colorantes que contienen grupos reducibles, particularmente grupos nitro, o acilándose colorantes que contienen grupos acilables, particularmente grupos amino acilables, o tratándose colorantes posteriormente con agentes sulfonantes, tales como ácido clorosulfónico, cloruro de tionilo, ácido sulfúrico o SO_3 en hidrocarburos clorados, para introducir grupos ácido sulfónico ulteriores en los productos. El procedimiento últimamente mencionado
- 5.
- 10.
- 20.
- 25.
- 30.

321234

- 23 -



tiene a veces una particular importancia en la serie de colorantes de antraquinona y ftalocianina.

- Según el número de las agrupaciones en el resto de colorante o en los productos previos de colorantes, preferiblemente de las agrupaciones HNR, capaces de reaccionar y que entran en consideración para la reacción de síntesis de colorantes reactivos, una o más agrupaciones de la fórmula general (II) pueden ser incorporadas en los colorantes. En la mayoría de los casos, el número m no excederá de 4; sin embargo, pueden sintetizarse también colorantes, particularmente tales de una estructura de elevado peso molecular, con más de 4, por ejemplo, hasta 8 agrupaciones de la fórmula (II).
5. Si los colorantes preparados de acuerdo con el procedimiento de la invención, contienen grupos formadores de complejos metálicos, éstos pueden ser transformados por la acción de agentes que ceden metales, por ejemplo, sales de cobre, níquel, cromo o cobalto, en sus compuestos complejos metálicos. Asimismo pueden ser sometidos a otras reacciones usuales de transformación, tales como las reacciones de diazotación, copulación, acilación y condensación.
10. Los nuevos colorantes son productos sumamente valiosos que son apropiados para los más diversos fines de aplicación. Como compuestos hidrosolubles encuentran un interés preferido para teñir materiales textiles que contienen grupos hidroxilo y que contienen nitrógeno, particularmente materiales
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



28

- textiles de celulosa, además lana, seda, fibras sintéticas de poliamida y de poliuretano. Gracias al sustituyente o a los sustituyentes reactivos sulfonilo en el anillo heterocíclico A, los productos se
5. prestan particularmente bien como colorantes reactivos para teñir materiales de celulosa según las técnicas dadas a conocer con el último tiempo. Las propiedades de resistencia obtenidas, particularmente la resistencia a la mojadura, son excelentes.
10. Para teñir celulosa, los colorantes son aplicados preferiblemente en una solución acuosa que puede ser mezclada con sustancias de reacción alcalina, tales como hidróxido de álcali o carbonato de álcali, o con compuestos que se transforman
15. en sustancias de reacción alcalina, tales como bicarbonato de álcali. A la solución pueden agregarse medios auxiliares ulteriores que, sin embargo, no deben reaccionar con los colorantes en una forma indeseada. Tales aditivos son por ejemplo sustancias
20. superficialmente activas, tales como sulfatos alquílicos, o sustancias que impiden la migración del colorante, o productos auxiliares de tintorería, tales como úrea (para mejorar la solubilidad y la fijación de los colorantes), o espesativos indife-
25. rentes, tales como emulsiones de aceite en agua, tragacanto, almidón, alginato o metilcelulosa.
- Las soluciones o pastas así preparadas son aplicadas al material a teñir, por ejemplo, por impregnación en el Foulard o por estampación
30. y subsiguientemente el material impregnado es ca-

321234



- 25 -

28 MAR 1957

5. lentado durante algún tiempo a una temperatura elevada, preferiblemente a 40° hasta 150°C. El calentamiento puede ser efectuado en el flujo caliente (Holflue), en el aparato de tratamiento con vapor, sobre cilindros calentados o por introducción en baños de sal alcalinos concentrados calientes, tanto individualmente, como también en cualquier sucesión arbitraria.

10. En la aplicación de un baño de impregnar o teñir sin álcali, a la impregnación o teñidura se hace seguir un paso de la mercadería seca por una solución de reacción alcalina, a la que se agrega sal común o sulfato sódico, disminuyendo esta adición de sal el desprendimiento del colorante de la fibra.

15.

El material a teñir también puede someterse a un tratamiento previo con uno de los precitados agentes ligadores de ácidos, tratándose subsiguientemente con la solución o pasta del colorante y efectuándose finalmente la fijación, según lo indicado, a una temperatura elevada.

20.

Para teñir en baño largo, se introduce el material a teñir en una solución acuosa del colorante a la temperatura ambiente y se lo tinte durante 40 hasta 90 minutos, en el caso dado, bajo aumento de la temperatura hasta 95°C, bajo adición de sal en porciones, por ejemplo, sulfato de sodio o cloruro de sodio, y subsiguientemente de un álcali, por ejemplo, fosfato de sodio, carbonato de sodio o hidróxido de álcali. Con ésto se produce la

25.

30.



- reacción química entre el colorante y la fibra. Una vez producida la fijación química, el material teñido es enjuagado en caliente y finalmente es lavado con jabón, con lo que se eliminan los restos no fijados del colorante. Se obtienen teñiduras de excelente resistencia al agua, al lavado, al sudor, al frotamiento, a disolventes y a la luz.
- 5.

- En el llamado procedimiento de impregnación retardada en frío puede ahorrarse un calentamiento posterior del tejido impregnado, de tal manera que se deja el tejido en reposo durante algún tiempo de, por ejemplo, 2 hasta 40 horas a la temperatura ambiente. En este procedimiento se aplica un álcali más fuerte que aquél empleado en el procedimiento de teñir en baño largo arriba descrito.
- 10.
- 15.

- Para estampar materiales que contienen grupos hidroxilo, se les aplica una pasta de imprimir consistente en la solución de colorante, un espesativo, tal como alginato de sodio, y un compuesto de reacción alcalina o de un compuesto que por calentamiento disocia álcali, tales como carbinato de sodio, fosfato de sodio, carbonato de potasio, acetato de potasio o bicarbonato de sodio y bicarbonato de sodio, y luego el material estampado se enjuaga y se lava con jabón.
- 20.
- 25.

- Si los colorantes contienen agrupaciones formadoras de complejos metálicos, las teñiduras y los estampados muchas veces pueden ser mejorados en sus propiedades de resistencia por un tratamiento posterior con agentes que ceden metales, tales como
- 30.

321234

- 27 -



sales de cobre, por ejemplo, sulfato de cobre; sales de cromo, cobalto y níquel, tales como acetato de cromo, sulfato de cobalto o sulfato de níquel.

5. Materiales textiles que contienen grupos de amida, tales como lana, seda, fibras sintéticas de poliamida y poliuretano, por lo general son teñidos según los métodos de teñir para ello usuales entre los límites ácido hasta neutro, siendo a veces ventajoso un aumento final del valor pH del baño de teñir, por ejemplo, hasta un pH de 6,5 a 8,5.

10. Los colorantes son aplicados, por ejemplo, a tejidos sintéticos de poliamida, como soluciones y preferiblemente en forma dispersada y subsiguientemente los tejidos son sometidos a un tratamiento posterior, en el caso dado, conjuntamente con agentes ligadores de ácidos, tales como carbonato de sodio (de preferencia, en menores cantidades). Resultados particularmente ventajosos son obtenidos con tales colorantes que son insolubles o tan solo difícilmente solubles en agua. Estos colorantes son elaborados según las técnicas en sí usuales y bajo adición de los conocidos medios auxiliares como para formar una dispersión de los colorantes y como tales son aplicados en el baño de teñir o impregnar
15. o en una pasta para estampar. Los medios auxiliares apropiados para esta aplicación son, entre otros, compuestos que impiden la migración del colorante sobre la fibra, tales como éter de celulosa, cloruros y sulfatos de metales alcalinos; agentes humectantes, tales como los productos de condensación
- 20.
- 25.
- 30.



de óxido de etileno y alcoholes grasos, respectivamente fenoles, alcoholes grasos sulfonados; disolventes, tales como tioglicol; además, espesativos, tales como almidón, tragacanto, espesativo a base de alginato, goma arábiga, etc.

5. El tratamiento posterior de las teñiduras, impregnaciones y estampados obtenidos sobre tejidos de fibras de poliamida, procede preferiblemente a una temperatura de 50° a 110°C y por un período de 5 a 60 minutos. También aquí, en el caso de que los colorantes aplicados contienen agrupaciones formadoras de complejos metálicos, las teñiduras o estampados pueden ser mejorados a veces en sus propiedades de resistencia, con agentes que ceden metales, tales como sales de cobre, por ejemplo, sulfato de cobre, o sales de cromo, cobalto y níquel, tales como acetato de cromo, sulfato de cobalto o sulfato de níquel.

10. Las teñiduras susceptibles de obtenerse con los nuevos colorantes, se distinguen por lo general por sus buenas hasta muy buenas propiedades de resistencia, particularmente por su excelente resistencia a la mojadura.

15. En los siguientes ejemplos, las partes son partes por peso, salvo indicación contraria.

Ejemplo 1.

20. A la solución de 34,7 partes de 2-amino-naftalino-4,8-disulfonato de sodio y 7 partes de nitrito de sodio en 300 partes de agua se agregan bajo enfriamiento con hielo 28 partes por volumen

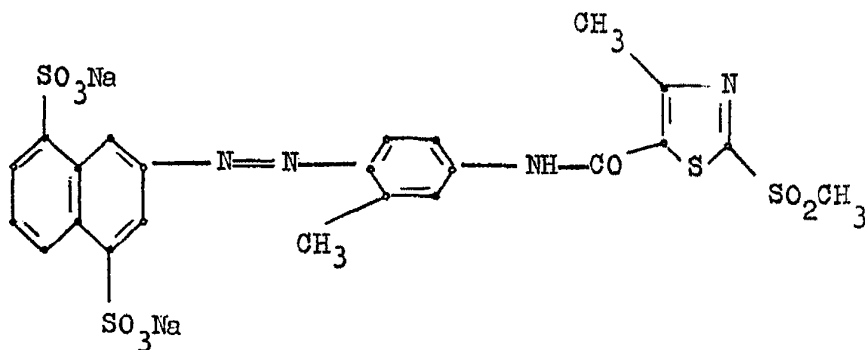
30.

321234



- 29 -

- de ácido clorhídrico concentrado y se agita la mezcla durante media hora a 0°-10°C. Después de eliminarse ácido nitroso en exceso, se agregan 10,7 partes de 3-aminotoluol disueltas en 10 partes por volumen
5. de ácido clorhídrico concentrado y 150 partes de agua y se termina la copulación por neutralización de la mezcla hasta un pH de 3-5. El colorante aminoazoico es liberado con sal, aislado por succión, lavado y luego disuelto nuevamente en 700 partes de agua bajo
10. adición de lejía sódica a un pH de 7. Subsiguientemente se mezcla la solución acuosa con 24 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico, empastado con un agente humectante y un poco de agua, y se agita fuertemente. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a aproximadamente 20°C; se neutraliza el ácido clorhídrico liberado con una solución de sosa, hasta que deje de comprobarse la existencia de un grupo amino libre.
15. El colorante formado de la fórmula



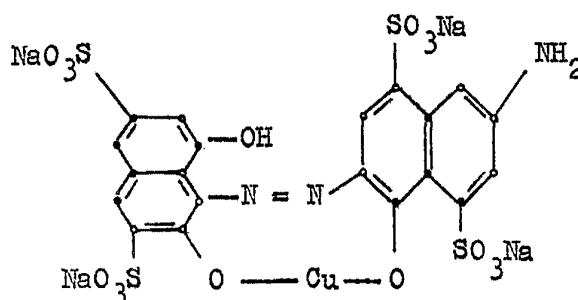


es liberado con 80 partes de sal común, exprimido, lavado y secado en el vacío a 30-40°C. Forma un polvo amarillo que se disuelve en agua con color amarillo.

5. Si se estampa un tejido de celulosa con una pasta de imprimir que por kilogramo contiene 15 g del colorante, 10 g de m-nitrobenzolsulfonato de sodio, 100 g de úrea, 300 ml de agua, 500 g de un espesativo a base de alginato (60 g de alginato de sodio por kg de masa espesativa), 2 g de hidróxido de sodio y 10 g de sosa y que se completó con agua hasta 1 kg, y si entonces se seca el tejido, se lo trata durante un minuto a 105°C, se lo enjuaga con agua caliente y se lo lava con jabón a la temperatura de ebullición, se obtiene un estampado de color amarillo intenso tirante al rojo de buena resistencia al lavado y a la luz.
- 10.
- 15.

Ejemplo 2.

20. 0,1 mol del compuesto complejo de cobre de la fórmula



(preparado según las indicaciones de la Patente alemana Nº 1.117.235, por copulación de ácido l-amino-

321234..

- 31 -

28 Dic



- 8(benzolsulfoniloxi)-naftalino-disulfónico-(3,5) diazotado en un medio sosa-alcalino con la cantidad equivalente del ácido 2-acetilamino-5-hidroxinaftalino-disulfónico-(4,8), por transformación del compuesto
5. monoazoico en el complejo de cobre por metalización oxidativa con cobre, y por hidrólisis del grupo acetilo y del grupo benzolsulfonilo) es disuelto en 2500 partes por volumen de agua de 20°C a un pH de 6-6,5 y a esta temperatura se mezcla la solución
10. con 0,1 mol de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico empastada con un agente humectante y un poco de agua. Durante la condensación, por adición de una solución de carbonato de sodio, se mantiene un pH de 6-6,5. Una vez terminada la reacción, el colorante es liberado y aislado. En estado seco, el colorante forma un polvo oscuro que se disuelve en agua con color azul.
- 15.

- Se trata en el Foulard un tejido de algodón con una solución acuosa de 20°C que contiene
20. 20 g/l del colorante, 10 g/l de m-nitrobenzolsulfonato de sodio, 15 g/l de carbonato de sodio hidrogenado y 150 g/l de úrea, se lo somete a un secamiento intermedio a 60-70°C, se lo calienta durante 10 minutos a 140°C, luego se lo enjuaga y se lo
25. lava con jabón a la temperatura de ebullición. El tejido queda teñido en un matiz azul muy claro, resistente a la mojadura.

Ejemplo 3.

- 46 partes del colorante monoazoico obtenido en forma análoga a las indicaciones del Ejemplo
- 30.

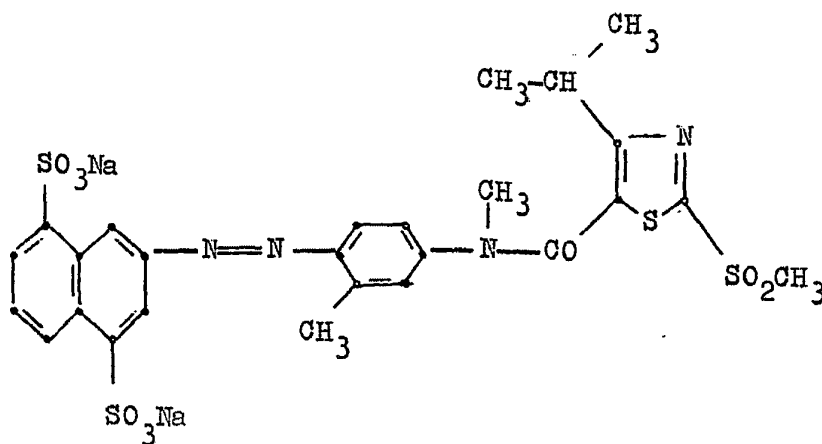
321234



- 32 -

23 DIC 1955

- 1 por copulación de ácido 2-aminonaftalino-4,8-disulfónico diazotado con 3-metilamino-toluol, son disueltas en 400 partes de agua de 20°C a un pH de 7-8 y en presencia de acetato de sodio o de carbonato de calcio en exceso son mezcladas con en total 26,4 partes de cloruro de ácido 4-isopropil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico, agregadas en porciones, y la mezcla es agitada a la citada temperatura hasta que una prueba tomada deje de mostrar bajo acidulación un cambio de matiz. El colorante formado de la fórmula
- 5.
- 10.



es liberado con sal, aislado por succión, lavado y secado.

15. Se impregna un tejido de algodón con una solución acuosa de 20-25°C que por litro de baño contiene 20 g del colorante arriba descrito, 10 g de m-nitrobenzolsulfonato de sodio, 0,5 g de un agente humectante no ionógeno (por ejemplo de un alcohol oleílico polioxetilado), así como 150 g de úrea y 15



28

- g de bicarbonato de sodio. A continuación se exprime el tejido entre dos cilindros de goma hasta un contenido de humedad de aproximadamente un 80 % del peso del tejido. Después de un secamiento intermedio a
5. 60-70°C se calienta durante 1 a 3 minutos a 140°C y se enjuaga la teñidura así obtenida detenidamente con agua caliente y se la trata subsiguientemente durante 20 minutos a la temperatura de ebullición con una solución que por litro contiene 5 g de jabón de Marsella y 2 g de sosa. Después del enjuague
10. y del secamiento se obtiene una teñidura de color intenso amarillo tirante al rojo de buena resistencia a la mojadura, al frotamiento y a la luz.

- En la siguiente tabla están indicados los
15. componentes diazoicos, los componentes de copulación y los componentes reactivos ligables con el grupo amino, de los cuales en forma análoga a las indicaciones de los Ejemplos 1 a 3, pueden sintetizarse colorantes cuyos matices obtenidos según uno de los
20. procedimientos de aplicación descritos, están citados también en la tabla.

Abreviaciones para los componentes reactivos:

25. A = cloruro de ácido 4-metil-2-metil-sulfonil-tiazol-5-carboxílico
- B = cloruro de ácido 4-isopropil-2-metil-sulfonil-tiazol-5-carboxílico.

321234

- 34 -

28



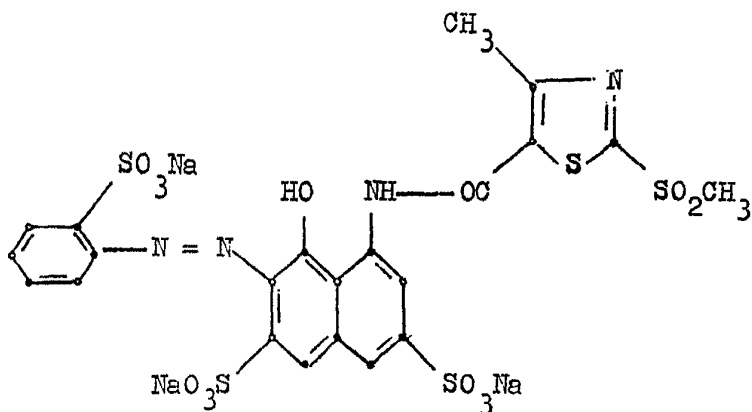
Ejemplo Nº	componente diazóico	componente de copulación	componente reactivo	matiz
4	ácido 2-aminonaftha- lino-4,8-disulfónico	1-amino-2-me- toxi-5-metil- benzol	A	amarillo
5	"	"	B	"
6	ácido 1-aminonaftha- lino-3,6-disulfónico	1-amino-3-me- tilbenzol	A	"
7	"	"	B	"
8	ácido 2-aminonaftha- lino-5,7-disulfónico	"	A	"
9	"	"	B	"
10	ácido 2-aminonaftha- lino-6,8-disulfónico	"	A	"
11	"	"	B	"
12	ácido 4-aminobenzol- 3,4'-disulfónico	"	A	pardo ama- rillento
13	ácido 1-aminobenzol- 4-sulfónico → áci- do 1-aminonafthalino- 6-sulfónico	"	B	"
14	ácido 2-(3'-sulfo-4'- aminofenil)-6-metil- benztiazol-7-sulfónico	"	A	amarillo
15	ácido 2-aminonafthalino- 4,8-disulfónico	1-metilamino- 3-metoxibenzol	B	"
16	"	1-amino-3-ace- tilaminobenzol	A	"
17	"	anilina	A	"

Ejemplo 18.

En una solución de 36,5 partes de la sal
sódica del ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-
disulfónico en 100 partes de agua se introducen
bajo buena agitación a 20°C 24 partes de cloruro
de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico.



- Bajo neutralización constante del ácido clorhídrico liberado a un pH de 6-7, se sigue agitando hasta que deje de comprobarse la existencia de un grupo amino libre. El producto intermedio colorante, después de la dilución con 600 partes de agua y de la adición de 12 partes de sosa, a 5-10°C es sometido a la copulación con 17,5 partes de ácido 2-aminobenzol-sulfónico diazotado, disueltas en 200 partes de agua. El colorante formado a un valor pH final de aproximadamente 7, de la fórmula
- 5.
- 10.



- es liberado con 100 partes de sal común, aislado por succión, lavado y secado en el vacío a 30-40°C. El colorante forma agujitas rojas de un brillo metálico, que se disuelven fácilmente en agua con color rojo.
- 10.

Si se tinte o se estampa un tejido de algodón o celulosa regenerada, según uno de los procedimientos descritos en los Ejemplos 1 a 3, con este colorante, se obtiene una teñidura, respectivamente

321234



- 36 -

28 DIC. 1953

un estampado de color rojo claro tirante al azul, de buena resistencia a la mojadura, al frotamiento y a la luz.

Resultados igualmente buenos son obtenidos según el siguiente procedimiento:

5. 50 g de una madeja de algodón son teñidos en un litro de un baño de teñir calentado a 50°C, el cual contiene 1,5 g del colorante arriba descrito, aumentándose la temperatura dentro de 30 minutos
10. de 50°C hasta aproximadamente 85°C, añadiéndose al mismo tiempo en varias porciones en total 100 g de sal común, agregándose subsiguientemente 20 g de sosa y tratándose la mercadería durante 60 minutos a 85°C. Después del enjuague, del lavado con jabón
15. a la temperatura de ebullición y del secamiento, se obtiene una teñidura de color rojo tirante al azul de buena resistencia a la mojadura, al frotamiento y a la luz.

- En la siguiente tabla se ha indicado el
20. respectivo matiz de otros colorantes que fueron sintetizados a partir de los componentes diazoicos, de los componentes de copulación y de los componentes reactivos ligables con el grupo amino en los componentes de copulación, también indicados en la
25. tabla, en forma análoga a las indicaciones del Ejemplo 18 - o también por reacción de los correspondientes colorantes aminoazoicos con los componentes reactivos - y con los cuales pueden teñir o estamparse materiales de celulosa según uno de los procedimientos arriba descritos:
- 30.



Abreviaciones para los componentes reactivos como en la tabla pertinente al Ejemplo 3.

Ejemplo Nº	componente diazóico	componente de copulación	componente reactivo	matiz
19	ácido 1-aminobenzol-2-sulfónico	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	B	rojo
20	"	ácido 1-(3-aminobenzoilamino)-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	A	"
21	"	"	B	"
22	ácido 1-amino-2-carboxibenzol-4-sulfónico	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-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'-clorotriazin-1',3'-ilo-6')-aminobenzol-6-sulfónico	"	A	"
26	ácido 1-aminobenzol-2-sulfónico	ácido 2-amino-5-hidroxinaftalino-7-sulfónico	A	anaranjado
26 a	ácido 1-amino-3-(2'-/4"-sulfofenilamino/4'-metilamino-triazin-1',3',5'-ilo-6')-aminobenzol-6-sulfónico	"	A	"
27	ácido 1-aminobenzol-2-sulfónico	ácido 2-metil-amino-5-hidroxinaftalino-7-sulfónico	A	"

321234



Ejemplo Nº	componente diazotico	componente de copulación	componente reactivo	matiz
28	ácido 1-amino-4-acetilamino-6-sulfónico	ácido 2-metil-amino-5-hidroxinaftalino-7-sulfónico	A	escarlata
29	"	ácido 2-amino-5-hidroxinaftalino-7-sulfónico	A	"

Ejemplo 30.

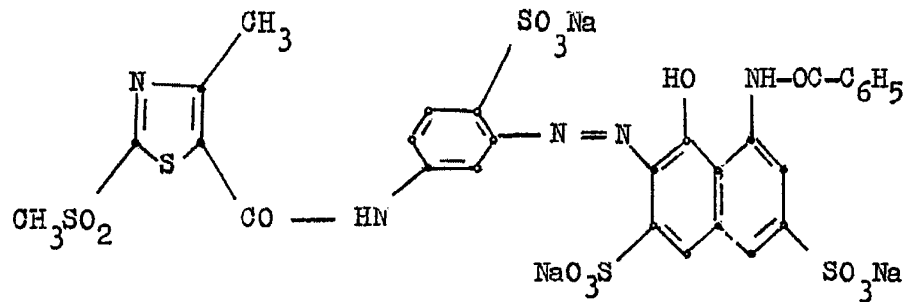
En la solución de 21 partes de la sal sódica del ácido 1,3-diaminobenzol-6-sulfónico en 100 partes de agua bajo buena agitación se introducen

5. 24,0 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico, y bajo neutralización constante del ácido clorhídrico liberado a un pH de

10. 6-7 se sigue agitando hasta que una prueba tomada, por diazotación y copulación con ácido 1-hidroxinaftalino-4-sulfónico, dé una teñidura de color rojo claro ~~trante~~ a amarillo. El producto intermedio de colorante formado, después de la adición de hielo, es diazotado directamente con 7 partes de nitrito de sodio y 28 partes de ácido clorhídrico concentrado

15. y subsiguientemente es reunido con una solución separadamente preparada de 47 partes de la sal sódica del ácido 1-benzoilamino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico y 12 partes de sosa en 200 partes de agua, con lo que se produce la copulación formadora del colorante de la fórmula

20.



que es liberado con sal, aislado por succión, lavado y secado en el vacío a 30-40°C. El colorante se disuelve fácilmente en agua con color rojo y da según uno de los procedimientos arriba descritos, teñiduras o estampados claros de color rojo tirante al azul sobre materiales de celulosa.

5.

En la siguiente tabla están indicados los matices y el respectivo valor pH del medio de copulación de unos colorantes que en forma análoga a las indicaciones del Ejemplo 30 son obtenidos a partir de un componente diazoico conteniendo un grupo amino ulterior, preferiblemente acilable, y a partir de un componente de copulación y de un componente reactivo ligable con el componente diazoico. Para teñir y estampar materiales de celulosa con los colorantes de la tabla pueden emplearse los procedimientos arriba mencionados.

10.

15.

Abreviaciones para los componentes reactivos como en la tabla pertinente al Ejemplo 3.

321234



- 40 -

28 DIC 1957

Ejemplo Nº	componente diazóico	componente de copulación	componente reactivo	pH del ma- medio tiz de co- pulación	
31	ácido 1,3-diamino- benzol-4-sulfónico	ácido 2-amino- naftalino-5,7- disulfónico	A	4-5	ana- ran- jado
32	"	ácido 2-amino- naftalino-3,6- disulfónico	A	4-5	"
33	"	ácido 2-amino- naftalino-6- sulfónico	B	4-5	"
34	"	ácido 2-N-metil- amino-8-hidroxi- naftalino-6-sul- fónico	A	4-5	"
35	"	ácido 1-(3',5'- dicloro-1',2'- tiazol-4'-carbon- amido)-8-hidroxi- naftalino-3,6-di- sulfónico	A	7-8	rojo
36	"	ácido 1-(2',4'- dihidroxi-triazin- 1',3',5'-ilo-6'- amino)-8-hidroxi- naftalino-3,6-di- sulfónico	B	7-8	"
37	"	ácido 1-(3',5'- dicloro-1',2'- tiazol-4'-carbona- mido)-8-hidroxinaf- talino-3,6-disulfóni- co	A	7-8	"
38	"	ácido 2-hidroxinaf- talino-3,6-disulfó- nico	A	8	escar- lata
39	"	ácido 1-acetilami- no-8-hidroxinafta- lino-3,6-disulfó- nico	B	7-8	rojo

321234 321234

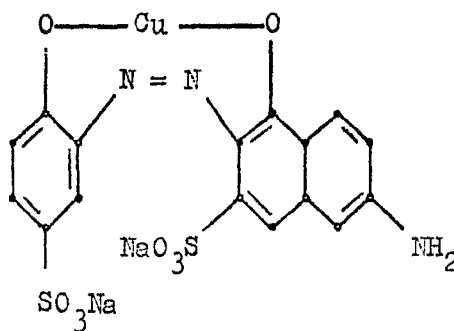
= 41 -



Ejemplo Nº	componente diazotico	componente de copulación	componente reactivo	pH del me- dio de co- pulación	ma- tiz
40	ácido 1,3-diamino- benzol-4-sulfónico	1-(3'-sulfo- fenil)-3-metil- pirazolona-5	A	6	ama- rillo
41	"	1-(2',5'-diclo- ro-4'-sulfofenil)- 3-metil-pirazolo- na-5	A	6	"
42	"	1-(5',7'-disulfo- naftil-2'-)-3- metil-pirazolo- na-5	A	6	"
43	"	1-(3'-sulfofenil)- 3-metil-5-amino- pirazol	B	6	"
44	ácido 1,4-dia- minobenzol-3- sulfónico	ácido 2-amino-8- hidroxinaftali- no-6-sulfónico	A	4-4,5	rojo
45	"	ácido 2-acetil- amino-5-hidroxi- naftalino-7- sulfónico	A	6-7	escar- lata
46	"	ácido 1-acetil- amino-5-hidroxi- naftalino-7-sulfó- nico	B	6-7	rojo

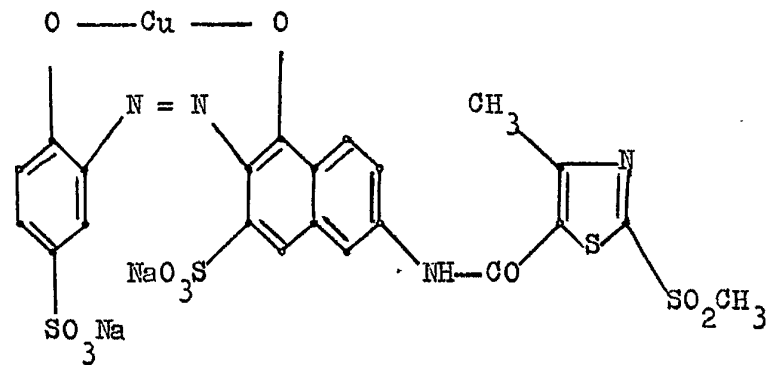
Ejemplo 47.

51,6 partes del colorante de la fórmula





- obtenido por diazotación del ácido 1-hidroxi-2-amino-benzol-4-sulfónico y por copulación con ácido 2-amino-5-hidroxinaftalino-7-sulfónico en agua y piridina en presencia de sosa y por subsiguiente tratamiento con
5. un agente que cede cobre, son disueltas en 1500 partes de agua a un pH de 7. Bajo buena agitación a 20°C se introducen 24 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico y constantemente se neutraliza el ácido clorhídrico liberado hasta un
10. valor pH de 5-7. Cuando deja de comprobarse la existencia de un grupo amino libre, el colorante reactivo formado de la fórmula



- es liberado con sal, exprimido, lavado y secado en el vacío a 30-40°C. Tejidos de materiales de celulosa pueden ser teñidos o estampados con este colorante según uno de los procedimientos arriba indicados en matices rubí resistentes a la mojadura, al frotamiento y a la luz.
- 15.

- En la siguiente tabla están citados los
20. complejos de metales pesados de colorantes amino-



- azoicos ulteriores y los componentes ligados con el grupo amino, así como los matices de estos colorantes sobre materiales de celulosa. La preparación de los colorantes aminoazoicos, de sus complejos metálicos y su reacción con los componentes reactivos pueden ser realizadas en forma análoga a las indicaciones del Ejemplo 47.
- 5.

Abreviaciones para los componentes reactivos como en la tabla pertinente al Ejemplo 3.

Ejemplo Nº	colorante aminoazoico	metal pe- sado liga- do comple- jamente	compo- nente reac- tivo	matiz
48	ácido 1-hidroxi-2-aminobenzol-4,6-disulfónico → ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalino-7-sulfónico	Cu	A	rubí
49	ácido 1-hidroxi-2-aminobenzol-4-sulfónico → ácido 2-etil-amino-5-hidroxi-naftalino-7-sulfónico	Cu	A	"
50	ácido 1-amino-2-hidroxi-6-nitro-naftalino-4-sulfónico → ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalino-7-sulfónico	Cu	A	"
51	ácido 1-amino-2-hidroxi-6-nitro-naftalino-4-sulfónico → ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalino-7-sulfónico	Cr	A	gris con tonalidad verde
52	ácido 1-amino-2-hidroxi-6-nitro-naftalino-4-sulfónico → ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalino-4-sulfónico	Co	B	negro con tonalidad roja

321234



- 44 -

28 DIC. 1965

Ejemplo Nº	colorante aminoazoico	metal pe- sado liga do comple jamente	componen- te reac- tivo	tiz
53	1-amino-2-hidroxi-5-metilsulfo- nil-benzol \longrightarrow ácido 1-amino- 8-hidroxinaftalino-3,6-disulfó- nico	Cu	A	viole- ta
54	"	Co	A	gris
55	"	Cr	A	negro con to- nalidad verde
56	ácido 1-amino-2-metilbenzol-4- sulfónico \longrightarrow 1-amino-2-hi- droxi-5-metilbenzol \longrightarrow áci- do 1-amino-8-hidroxinaftalino- 4,6-disulfónico	Cu	B	azul
57	"	Co	B	gris
58	"	Cr	A	negro con to- nalidad verde
59	(ácido 1-amino-2-clorobenzol- 4-sulfónico \longrightarrow 1-hidroxi-2- acetilaminobenzol), saponifica- do \longrightarrow ácido 1-amino-8-hidro- xinaftalino-3,6-disulfónico	Cu	A	azul marino
60	"	Co	A	gris
61	ácido 1-amino-8-hidroxinafta- lino-4-sulfónico \longleftarrow ácido 1- hidroxi-2,6-diaminobenzol-4- sulfónico \longrightarrow 1,3-dihidroxi- benzol	Co	A	negro
62	ácido 1-amino-8-hidroxinafta- lino-3,6-disulfónico \longleftarrow áci- do 1-hidroxi-2,8-diaminobenzol- 4-sulfónico \longrightarrow 2-hidroxinaf- talino	Co	A	"
63	ácido 1-amino-8-hidroxinafta- lino-4-sulfónico \longleftarrow ácido 1-hidroxi-2,6-diaminobenzol- 4-sulfónico \longrightarrow 3-metil-pi- razolona-(5)	Co	A	"

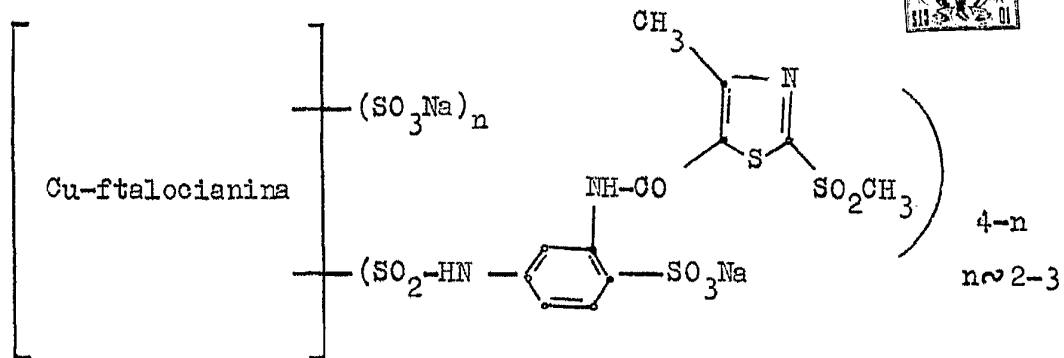
321234

- 45 -



Ejemplo 64. 28 Dic. 1944

- 96 partes (calculadas sobre un 100 % de mercadería) del tetrasulfocloruro de Cu-ftalocianina recién preparado en la forma usual por la acción de
5. ácido clorosulfónico y cloruro de tionilo sobre Cu-ftalocianina o del tetrasulfocloruro de Cu-ftalocianina isómero sintetizado a partir del ácido 1-sulfo-benzol-3,4-dicarboxílico por vía del correspondiente ácido tetrasulfónico de Cu-ftalocianina,
 10. son suspendidas, en forma de una torta de aspiración húmeda, bien lavada, en 500 partes de agua y en 500 partes de hielo; a la suspensión se agrega la solución de 50 partes de la sal sódica del ácido 1,3-diaminobenzol-4-sulfónico en 500 partes de agua y
 15. se ajusta con sosa el valor pH a 8,5. Se agita la suspensión durante 24 horas a la temperatura ambiente y por adición continuada de sosa se mantiene el valor pH siempre a 8,5. El producto de condensación formado es precipitado a un pH de 1-2 por adición
 20. de sal común y es aislado por succión, lavado y nuevamente disuelto en condición neutra en 1000 partes de agua. En la solución azul se introduce una suspensión de 72 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico en agua con un
 25. agente humectante y bajo neutralización constante del ácido clorhídrico liberado con una solución de sosa hasta un pH de 5-7, se agita a 20°C hasta que deje de comprobarse la existencia de grupos amino libres. El colorante reactivo libre así obtenido de
 30. la fórmula



es liberado con sal, lavado y secado en el vacío a 30-40°C. El mismo forma un polvo azul oscuro que se disuelve en agua con color azul y que tiñe algodón y celulosa regenerada según uno de los procedimientos de teñir o estampar arriba descritos en matices azules claros de buena resistencia a la mojadura, al frotamiento y a la luz.

5.

10.

15.

20.

En lugar de las 96 partes del tetrasulfocloruro de Cu-ftalocianina, - observándose en lo demás la metodología del Ejemplo 64- pueden aplicarse también 87 partes (calculadas sobre un 100% de mercadería) del trisulfocloruro de Cu o Ni-ftalocianina, susceptible de ser preparado por la acción del ácido clorosulfónico sobre Cu o Ni-ftalocianina, en forma de una torta de aspiración húmeda, bien lavada con agua helada, entonces se obtiene también colorantes reactivos que tiñen con color azul claro. También cuando se trabaja de acuerdo a lo indicado en el Ejemplo 64, pero se parte de 87 partes de trisulfocloruro de Cu-ftalocianina, y en lugar de las 50 partes de la sal sódica del ácido 1,3-diaminobenzol-

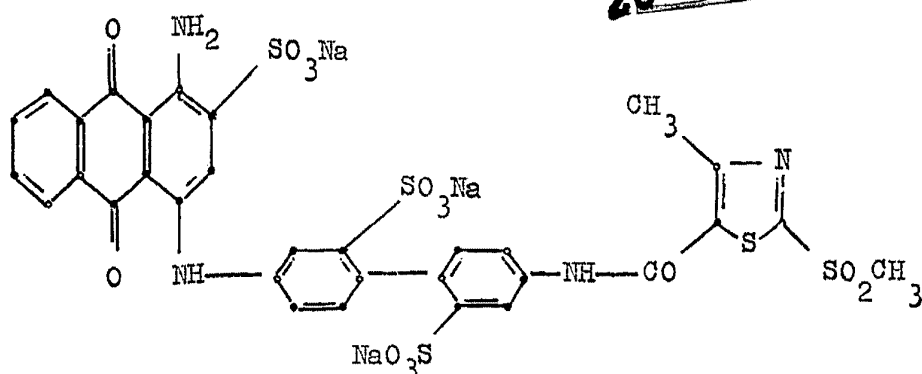
321234

28



- 47 -

- 4-sulfónico, se aplican 90 partes de la sal sódica del ácido 4,4'-diamino-estilbeno-2,2'-disulfónico, se obtienen colorantes reactivos que tiñen materiales de celulosa según uno de los procedimientos
5. arriba indicados en matices azules claros, resistentes a la mojadura, al frotamiento y a la luz.
- Si se parte de la 4', 4'', 4''', 4''''-tetra-fenil-Cu-ftalocianina, después de una sulfocloración y de una reacción con ácido 1,3-fenilendiamino-4-
10. sulfónico y de una acilación con cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico, se obtiene un colorante reactivo que tiñe materiales de celulosa en presencia de agentes ligadores de ácidos en matices verdes resistentes a la mojadura
15. y a la luz.
- Ejemplo 65.
- 71 partes del colorante de aminoantraquinona obtenido por reacción del ácido 1-amino-4-bromo-antraquinon-2-sulfónico con el ácido 4,4'-
20. diaminodifenil-2,2'-disulfónico en exceso son disueltas en 700 partes de agua; a 20°C bajo buena agitación se introducen 24 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico y, por adición continuada de una solución de sosa,
25. se mantiene un valor pH de 6-7. Cuando deja de comprobarse la existencia de un grupo amino, el colorante formado de la fórmula



es liberado con sal, aislado por succión, lavado y secado en el vacío a 30-40°. El mismo tinte algodón y celulosa regenerada, según uno de los procedimientos arriba mencionados, en matices azules resistentes a la mojadura, al frotamiento y a la luz.

5.

Si se procede como se ha indicado en el Ejemplo 65, pero en lugar de las 71 partes del colorante de partida ahí aplicado, se aplican cantidades equivalentes de uno de los siguientes derivados del ácido 1-amino-4-(aminoarilamino)-antraquinon-2-sulfónico, se obtienen colorantes similares, cuyas teñiduras azules tienen propiedades de resistencia similares a aquéllas de las teñiduras obtenidas con el colorante arriba descrito:

10.

ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico,

15.

ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico,

mezcla de isómeros de los ácidos 1-amino-4-(4-aminofenilamino)-antraquinon-2,5 y 2,8-disulfónicos,

20.

321234



- 49 -

- mezcla de isómeros de los ácidos 1-amino-4-(4'-amino-2'-sulfofenilamino)-antraquinon 2,5 y 2,8-disulfónicos,
- mezcla de isómeros de los ácidos 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinon-2,5 y 2,8-disulfónicos,
5. ácido 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinon-2,6-disulfónico,
- ácido 1-amino-4-(3'-amino-4'-sulfofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico.
- 10.

Con el ácido 1-amino-4-(4'-[4''-amino-2''-sulfofenil]7-amino-fenil)-antraquinon-2,6-disulfónico se obtienen colorantes reactivos que tiñen con un color gris tirante al azul.

15.

Ejemplo 66.

- Si se procede según lo indicado en el Ejemplo 47, pero en lugar del colorante aminomonoazoico conteniendo cobre ahí indicado, se parte de la cantidad equivalente del complejo de cromo del colorante aminoazoico obtenido por copulación del ácido 1-amino-2-hidroxi-3-clorobenzol-5-sulfónico diazotado con la 1-[3'-(3''-aminofenil)]7-sulfonil-imido-sulfonil-fenil-3-metil-pirazolona-(5), se obtiene un colorante reactivo que tinte materiales de celulosa, según uno de los procedimientos arriba descritos, en matices pardos amarillentos de buena resistencia a la mojadura, al frotamiento y a la luz.
- 20.
- 25.

Ejemplo 67.

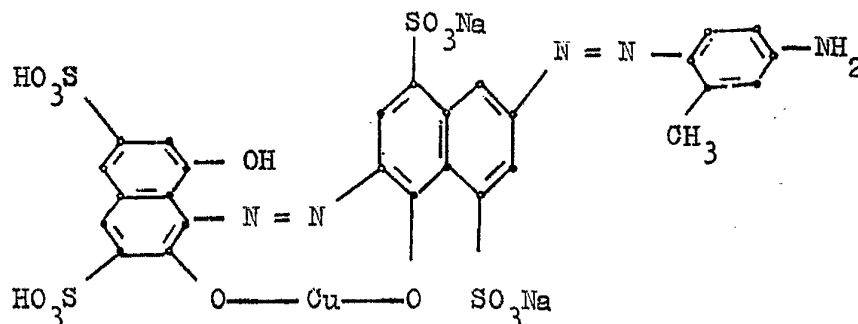
30.

0,1 mol del compuesto complejo de cobre

321234

- 50 -

de la fórmula



- se disuelve en 3000 partes por volumen de agua a un pH de 6 y se reúne la solución bajo agitación a una temperatura de aproximadamente 50°C con 24 partes
5. por peso (0,1 mol) de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico. Se agita la mezcla hasta terminarse la condensación; el colorante es liberado por adición de un poco de cloruro de sodio y es aislado. Se lava el residuo con acetona y
10. se lo seca a la temperatura ambiente bajo presión reducida. Se obtiene un polvo oscuro que se disuelve en agua con color verde y que tiñe algodón, según los procedimientos indicados en los Ejemplos 1 a 3, en matices verdes.
15. Se impregna un tejido de algodón con una solución de 20-25°C que por litro de baño contiene 25 g del colorante arriba descrito y 0,5 g de un agente humectante no ionógeno (por ejemplo de un alcohol oleílico polioxetilado), 150 g de úrea y
20. 20 g de carbonato de sodio. Subsiguientemente se exprime el tejido entre dos cilindros de goma hasta

321234

- 51 -

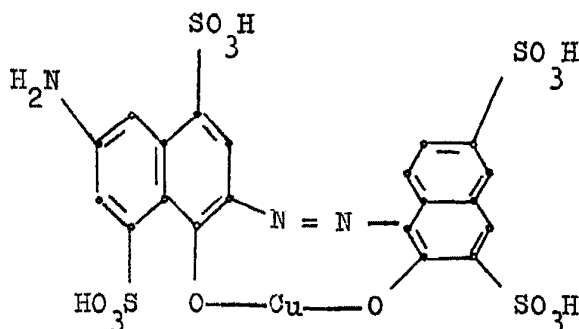


- un contenido de humedad de aproximadamente un 100 %.
- Después del secamiento intermedio a 50-60°C se calienta durante 10 minutos a 140°C y se enjuaga detenidamente la teñidura así obtenida con agua caliente y se la trata durante 20 minutos a la temperatura de ebullición con una solución que por litro contiene 5 g de jabón de Marsella y 2 g de sosa.
5. Después del enjuague y del secamiento se obtiene una teñidura verde de buena resistencia a la mojadura, al frotamiento y a la luz.
- 10.

- También según otro de los procedimientos de teñir o estampar descritos en los Ejemplos 1 a 3, 18 y 30, se obtienen sobre materiales de celulosa matices verdes claros de buenas propiedades de resistencia.
- 15.

Ejemplo 68.

0,1 mol de la pasta de compuesto amino-azoico de la fórmula



- que se obtiene por copulación del compuesto de diazonio del ácido 6-acetamino-2-aminonaftalino-4,8-
- 20.

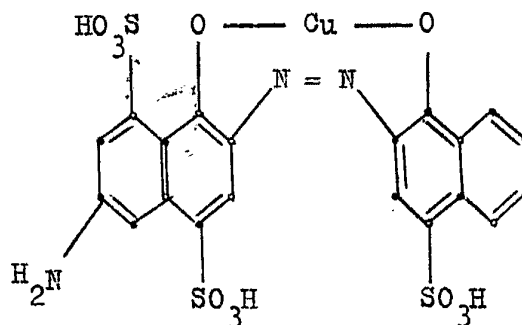


- disulfónico con el ácido 2-oxinaftalino-3,6-disulfónico y por saponificación y por transformación del compuesto monoazoico en el complejo de cobre, se disuelve en 2000 partes por volumen de agua a un pH de 6,5 y se mezcla la solución con 24 partes por peso de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico. Se agita la mezcla de reacción a 20°C hasta terminarse la condensación, manteniéndose el valor pH de la solución de reacción a 6-7 por adición de sosa. Una vez terminada la reacción, el colorante es liberado con sal, aislado y secado en el vacío.

- El colorante seco forma un polvo oscuro que se disuelve en agua con color violeta y que tinte algodón en presencia de álcali en matices violetas tirantes al azul.

Ejemplo 69.

La solución acuosa de 0,1 mol del complejo de cobre de la fórmula



321234



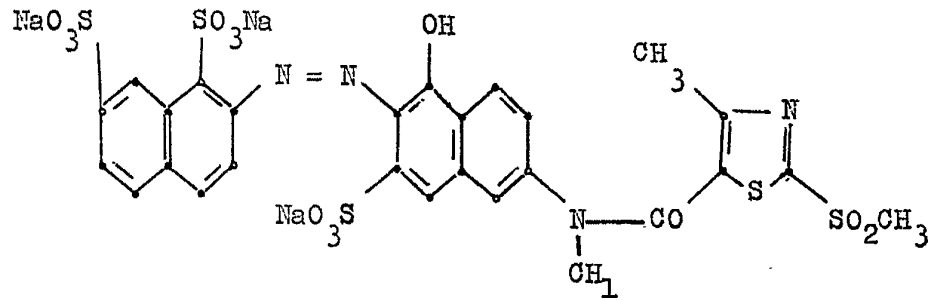
- 53 -

- preparado según las indicaciones de la Patente alemana Nº 1.061.460, respectivamente nº 1.085.988, es mezclada en la forma usual con una solución de 23,6 partes por peso de tricloropirimidino-pirimidina en acetona. Por adición de sosa se mantiene el valor pH a 6-7 y, una vez terminada la reacción, se libera el colorante con sal. En estado seco, el mismo forma un polvo oscuro que se disuelve en agua con color violeta. Tejidos de algodón son teñidos en matices violetas resistentes a la luz y a la mojadura.
- 5.
- 10.

Ejemplo 70.

- 27,5 partes de 2-metilamino-5-hidroxi-naftalino-7-sulfonato de sodio se disuelven en 150 partes de agua, se mezclan con 24,0 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico y se agitan a 20°C bajo neutralización continuada del ácido clorhídrico formado con un total 34 partes por volumen de una solución al 16% de sosa hasta un pH de 4-6. Al cabo de poco tiempo, la acilación está terminada, el valor pH está a 6 y ya no cambia.
- 15.
- 20.

- Entonces se agregan 30 partes de bicarbonato de sodio y a 20°C dentro de 15 minutos se agrega gota a gota la suspensión diazoica de 34 partes de la sal disódica del ácido 2-aminonaftalino-1,7-disulfónico en 200 partes de agua. El colorante anaranjado inmediatamente formado de la fórmula
- 25.



después de una agitación ulterior durante una hora, el separado totalmente por adición de 80 partes de sal común, aislado por filtración, lavado con una solución diluída de sal común y secado en el vacío a 35°C. Tíñe materiales de celulosa según los procedimientos arriba descritos en matices anaranjados tirantes al rojo de muy buena resistencia a la mojadura y de buena resistencia al cloro.

5. Si en este ejemplo, en lugar de 24 partes por peso de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico, se aplican cantidades equivalentes del cloruro de ácido 4-isopropil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico, se obtiene un colorante reactivo que tíñe con color anaranjado,

10. cuyo comportamiento de teñidura es similar a aquélla del correspondiente derivado 4-metílico.

15.

En forma análoga, por acilación de los ácidos aminonaftolsulfónicos citados en la columna 3 de la siguiente tabla con cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico y por copulación de los ácidos acilamino-naftolsulfónicos formados con los componentes diazoicos citados en la columna

20.

321234



28 DIC

- 55 -

2, se obtienen componentes reactivos anaranjados hasta rojos.

Ejemplo Nº	componente diazóico	ácido aminonaf- tolsulfónico	matiz so- bre algo- dór
71	ácido 2-aminonaf- talo-1,7-disulfóni- co	ácido 2-etilamino-5-hidro- xinaftalino-7-sulfónico	anaran- jado
72	"	ácido 2-(β -hidroxietil- amino)-5-hidroquinaftalino- 7-sulfónico	"
73	"	ácido 2-amino-5-hidroquinaf- talino-7-sulfónico	"
74	"	ácido 2-amino-5-hidroquinaf- talino-1,7-disulfónico	"
75	"	ácido 2-amino-8-hidroquinaf- talino-6-sulfónico	escarlata
76	"	ácido 2-amino-8-hidroquinaf- talino-3,6-disulfónico	"
77	ácido 2-aminonaf- talo-1,5-disulfóni- co	ácido 2-metilamino-5-hidro- xinaftalino-7-sulfónico	anaran- jado
78	"	ácido 2-etilamino-5-hidro- xinaftalino-7-sulfónico	"
79	"	ácido 2-(β -hidroxietil- amino)-5-hidroquinaftalino- 7-sulfónico	"
80	"	ácido 2-amino-5-hidroxi- naftalino-7-sulfónico	"
81	"	ácido 2-amino-5-hidroxi- naftalino-1,7-disulfónico	"
82	"	ácido 2-amino-8-hidroxi- naftalino-6-sulfónico	escarlata
83	"	ácido 2-amino-8-hidroxi- naftalino-3,6-disulfó- nico	"

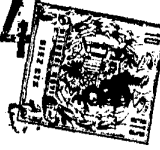


Ejemplo Nº	componente diazoico	ácido aminonaf- tolsulfónico	matiz so- bre algo- dón
84	ácido 2-aminonaf- talo-1,5,7-trisul- fónico	ácido 2-amino-5-hidroxi- naftalino-7-sulfónico	anaran- jado
85	"	ácido 2-metilamino-5-hi- droxinaftalino-7-sulfó- nico	"
86	"	ácido 2-amino-8-hidroxi- naftalino-6-sulfónico	escarlata
87	ácido 2-aminoben- zolsulfónico	ácido 2-metilamino-5-hi- droxinaftalino-7-sulfó- nico	anaran- jado
88	ácido 2-aminobenzol- sulfónico	ácido 2-(β -hidroxi- etil- amino)-5-hidroxinaftali- no-7-sulfónico	"
89	"	ácido 2-amino-8-hidroxi- naftalino-6-sulfónico	escarlata
90	"	ácido 2-amino-8-hidroxi- naftalino-3,6-disulfóni- co	"
91	"	ácido 2-amino-5-hidroxi- naftalino-1,7-disulfónico	anaran- jado
92	ácido 2-aminonaf- talo-1-sulfónico	ácido 1-amino-8-hidroxi- naftalino-3,6-disulfóni- co	rojo con tonalidad azul
93	"	ácido 1-amino-8-hidroxi- naftalino-4,6-disulfónico	"
94	ácido 2-aminonaf- talo-1,5-disulfóni- co	ácido 1-amino-8-hidroxi- naftalino-3,6-disulfónico	"
95	"	ácido 1-amino-8-hidroxi- naftalino-4,6-disulfónico	"
96	"	ácido 1-amino-8-hidroxi- naftalino-6-sulfónico	"
97	ácido 2-aminonaf- talo-1,7-disulfóni- co	ácido 1-amino-8-hidroxi- naftalino-3,6-disulfóni- co	"

321234

- 57 -

28



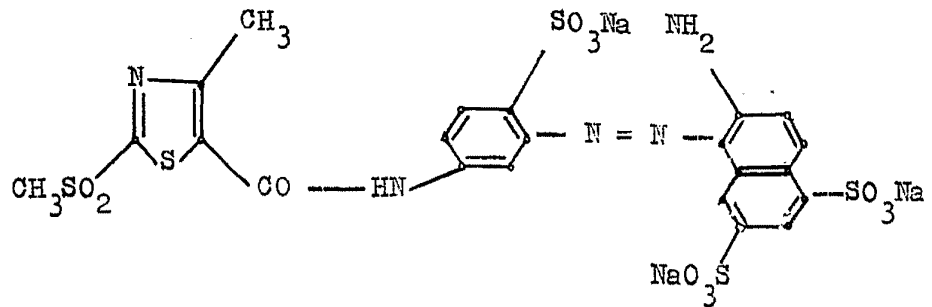
Ejemplo Nº	componente diazóico	ácido aminonaf- tolsulfónico	matiz so- bre algo- dón
98	ácido 2-aminonaf- talino-1,7-disulfóni- co	ácido 1-amino-8-hidroxi- naftalino-4,6-disulfóni- co	rojo con tonalidad azul
99	"	ácido 1-amino-8-hidroxi- naftalino-6-sulfónico	"
100	ácido 2-aminonaf- talino-1,5,7-tri- sulfónico	"	"
101	ácido 1-amino-4- clorobenzol-2-sul- fónico	ácido 1-amino-8-hidroxi- naftalino-3,6-disulfónico	"
102	ácido 1-amino-2- metoxi-benzol-5- sulfónico	"	"
103	ácido 1-amino-ben- zol-2-ácido-carbo- xílico-4-sulfónico	"	"
104	ácido 1-amino-4-ace- tilaminobenzol-2-sul- fónico	ácido 1-amino-8-hidro- xinaftalino-3,6-disul- fónico	violeta
105	"	ácido 1-amino-8-hidro- xinaftalino-4,6-disul- fónico	rojo con tonalidad azul

Ejemplo 106.

56,8 partes del colorante diaminoazoico obtenido por copulación del ácido 1-amino-3-acetilaminobenzol-6-sulfónico diazotado con el ácido 2-aminonaftalino-5,7-disulfónico en un medio acético y por subsiguiente hidrólisis alcalina o ácida del grupo acetilamino, se disuelven a un pH de 7 en 450 partes de agua. Después de la adición de 24,0 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico, bajo neutralización continuada del



ácido clorhídrico liberado con una solución de sosa hasta un pH de 4-6, se agita durante una hora a 50°C. Una vez terminada la acilación, el colorante reactivo formado de la fórmula



5. es liberado con sal, aislado por filtración, disuelto nuevamente en 4000 partes de agua a 30°C, filtrado y separado del filtrado por adición de 400 partes de sal común, en estado completamente puro. El colorante es secado como usualmente en el vacío a 35°C.
10. Tiñe materiales de celulosa, según uno de los procedimientos arriba descritos, en matices anaranjados tirantes al amarillo de buenas propiedades de resistencia.

Ejemplo 107.

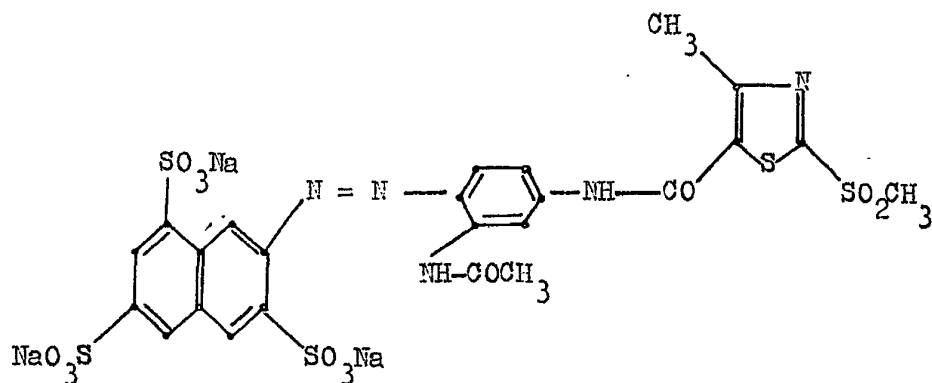
15. A la solución neutra de 60 partes de la sal trisódica del colorante aminoazoico obtenido por copulsión del ácido 2-aminonaftalino-3,6,8-trisulfónico diazotado con 3-acetilamino-anilina en un medio acético, en 500 partes de agua se agregan 24

321234 28



- 59 -

- partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico y se agita durante una hora a 45°C, manteniéndose por adición constante de lejía sódica un valor pH de aproximadamente 6. El producto de acilación parcialmente precipitado es separado totalmente a un pH de 6,5 por adición de 100 partes de sal común y es aislado por filtración. Para una purificación del colorante reactivo así obtenido se lo puede disolver nuevamente en 2500 partes de agua de 30°C, se lo filtra y se lo vuelve a separar por tratamiento del filtrado con 350 partes de sal común. El colorante tiene la fórmula



- y, después de su aislamiento por filtración, de su secamiento a 35°C y de su molimiento, forma un polvo amarillo que se disuelve fácilmente en agua con color amarillo y que tinte fibras de celulosa según uno de los procedimientos de tinte arriba descritos en presencia de un agente ligador de ácidos en matices amarillos tirantes al rojo muy resistentes.
- También sobre lana y fibras de poliamida se obtiene



una teñidura resistente de color amarillo.

- Llegan a obtenerse colorantes similares si se procede según lo arriba indicado, pero en lugar de las 60 partes de 4'-amino-2'-acetilamino-fenil-(1')-azo-naftalino-(2)-3,6,8-trisulfonato de sodio, se aplican correspondientes cantidades de los colorantes aminoazoicos obtenidos a partir de los amino-compuestos citados en la columna 2 y de los componentes de copulación citados en la columna 3 de la siguiente tabla, en la forma usual por diazotación y por copulación en un medio acético y se los someten a la acilación con cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico.

Ejemplo Nº	componente diazóico	componente de copulación	matiz sobre algodón
108	ácido 2-aminonaftalino-1,5-disulfónico	1-amino-3-metil-6-metoxibenzol	amarillo con fuerte tonalidad roja
109	"	1-amino-3-metilbenzol	amarillo
110	"	ácido 1-aminonaftalino-6-sulfónico	amarillo con tonalidad roja
111	"	1-amino-3-acetilaminobenzol	"
112	"	3-aminofenilúrea	"
113	"	1-amino-3-hidroxiacetilaminobenzol	"
114	ácido 2-aminonaftalino-5,7-disulfónico	1-amino-3-metil-6-metoxibenzol	amarillo con fuerte tonalidad roja

321234 28

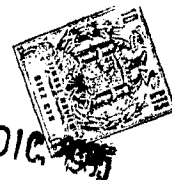


- 61 -

Ejemplo Nº	componente diazóico	componente de copulación	matiz sobre algodón
115	ácido 2-aminonaf- talo-5,7-disulfónico	ácido 1-aminonaf- talo-7-sulfónico	amarillo con tonalidad roja
116	"	1-amino-3-acetil- aminobenzol	"
117	"	3-aminofenilúrea	"
118	"	1-amino-3-hidroxi- acetilaminobenzol	"
119	ácido 1-aminonaf- talo-3,7-disulfónico	1-amino-3-metil-6- metoxibenzol	amarillo con fuerte tona- lidad roja
120	"	1-amino-3-metil- benzol	amarillo con tonalidad roja
121	"	ácido 1-aminonaf- talo-6-sulfónico	"
122	ácido 2-aminonaf- talo-3,6-disulfónico	1-amino-3-metil- benzol	amarillo con tonalidad roja
123	"	1-amino-3-metil- 6-metoxibenzol	amarillo con fuerte tona- lidad roja
124	"	1-amino-3-acetil- aminobenzol	amarillo con tonalidad roja
125	"	3-aminofenilúrea	"
126	"	1-amino-3-hidroxi- acetilaminobenzol	"
127	"	ácido 1-aminonaf- talo-6-sulfónico	"
128	ácido 2-aminonaf- talo-6,8-disulfónico	1-amino-3-acetil- aminobenzol	"
129	"	ácido 1-amino-2- metoxinaftalino- 6-sulfónico	amarillo con fuerte tona- lidad roja

321234

28 DIC 1955



- 62 -

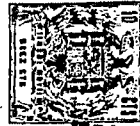
Ejemplo Nº	componente diazotico	componente de copulación	matiz sobre algodón
130	ácido 2-aminonafta- lino-6,8-disulfónico	ácido 1-aminonafta- lino-6-sulfónico	amarillo con tonalidad roja
131	ácido 2-aminonafta- lino-4,8-disulfónico	"	amarillo
132	"	ácido 1-aminonafta- lino-7-sulfónico	"
133	"	ácido 1-amino-2- metoxinaftalino- 6-sulfónico	amarillo con fuente tona- lidad roja
134	"	1-metilamino-3- metilbenzol	amarillo
135	"	1-etilamino-3- metilbenzol	"
136	"	N-metilnilina	"
137	"	N-etilnilina	"
138	"	N-(β-hidroxi-etil)- nilina	"
139	"	N-butilnilina	"
140	ácido 2-aminonafta- lino-3,6,8-trisul- fónico	nilina	amarillo con tonalidad roja
141	"	1-amino-3-metil- benzol	"
142	"	3-aminofenilúrea	"
143	"	1-amino-3-hidroxi- acetilaminobenzol	"
144	"	1-amino-3-acetil- amino-6-metoxiben- zol	anaranjado con tonalidad ama- rilla
145	"	1-amino-3-acetil- amino-6-metil- benzol	amarillo con tonalidad roja

321234

- 63 -



Ejemplo Nº	componente diazóico	componente de copulación	matiz sobre algodón
146	ácido 2-aminonafta- lino-3,6,8-trisul- fónico	1-amino-3-metano- sulfonilaminoben- zol	amarillo con tonalidad roja
147	"	2,5-dimetoxianilina	anaranjado con tonalidad ama- rilla
148	"	3-metil-6-metoxi- anilina	"
149	"	N-metil-anilina	amarillo con tonalidad roja
150	"	N-etilanilina	"
151	"	N-butilanilina	"
152	"	N-(3-hidroxi-etil)- anilina	"
153	"	3-(N-etil-amino)- toluol	"
154	"	2-aminotoluol	"
155	"	1-amino-2,5- dimetilbenzol	amarillo con fuerte tona- lidad roja
156	"	1-amino-2-metoxi- benzol	"
157	"	1-amino-3-metoxi- benzol	amarillo con tonalidad roja
158	"	1-etil-amino-3- metoxibenzol	"
159	"	ácido 1-aminonaf- talino-6-sulfónico	"
160	"	ácido 1-aminonaf- talino-7-sulfónico	"
161	ácido 2-aminonaf- talino-4,6,8-trisul- fónico	1-amino-3-metil- benzol	"
162	"	1-amino-3-acetil- aminobenzol	"



Ejemplo Nº	componente diazóico	componente de copulación	matiz sobre algodón
163	ácido 1-aminonafta- lino-2,4,7-trisul- fónico	1-amino-3-metil- benzol	amarillo
164	"	ácido 1-aminonafta- lino-6-sulfónico	"
165	ácido 4-nitro-4'- amino-estilbeno- 2,2'-disulfónico	1-amino-3-acetil- aminobenzol	amarillo con tonalidad roja
166	"	3-aminofenilúrea	"
167	"	1-amino-3-hidroxi- acetilaminobenzol	"
168	"	N-metilanilina	"
169	"	N-etilanilina	"
170	"	N-butilanilanilina	"
171	"	N-(β-hidroxietil)- anilina	"
172	"	1-(N-etilamino)-3- metilbenzol	"
173	ácido anilino-2,5- disulfónico	ácido 1-aminonafta- lino-6-sulfónico	"
174	"	ácido 1-aminonafta- lino-7-sulfónico	"
175	"	1-amino-3-metil- benzol	amarillo
176	"	1-amino-3-acetil- aminobenzol	"
177	"	1-amino-2-metoxi-5- metilbenzol	amarillo con tonalidad roja
178	"	1-amino-2,5-dimeto- xibenzol	"
179	ácido anilino-2,4- disulfónico	1-amino-2-metoxi- 5-metilbenzol	"

321234

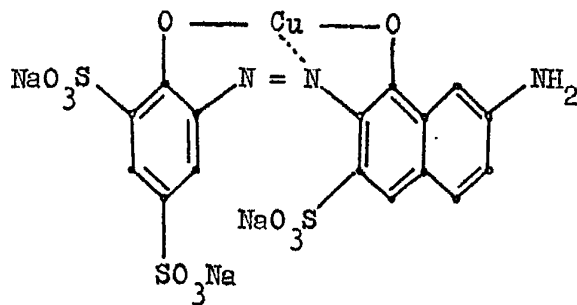
- 65 -

28

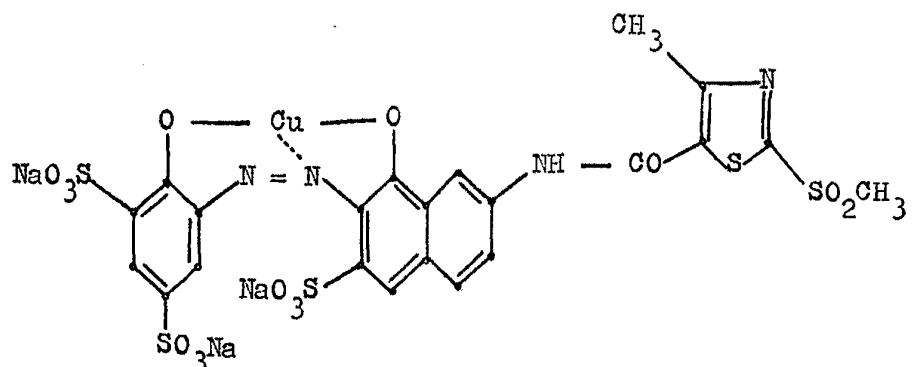


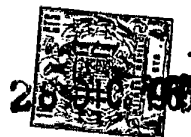
Ejemplo 180.

65 partes del colorante de la fórmula



5. (preparado por copulación del ácido 1-hidroxi-2-aminobenzol-4,6-disulfónico diazotado con el ácido 2-amino-8-hidroxinaftalino-6-sulfónico y por metalización con cobre del colorante azoico obtenido) se disuelven en condición neutra en 700 partes de agua. Se agregan 24,0 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico y se
10. agita a 20°C bajo neutralización constante del ácido clorhídrico liberado con una solución de sosa hasta un pH de 5-6, hasta que ya no pueda comprobarse la existencia de un grupo amino libre. El colorante reactivo formado de la fórmula





es liberado con sal, aislado por filtración, lavado y secado a 30-40°C. Según uno de los procedimientos arriba descritos, el mismo tiñe materiales de celulosa en matices rubí de muy buenas propiedades de resistencia.

Colorantes de propiedades similares son obtenidos en forma análoga a la metodología arriba descrita a partir de los complejos de cobre de los colorantes producidos de los componentes diazoicos y azoicos citados en la siguiente tabla.

Ejemplo Nº	componente diazoico	componente de copulación	matiz sobre algodón
181	ácido 1-hidroxi-2-aminobenzol-4-sulfónico	ácido 2-metilamino-5-hidroxinaftalino-7-sulfónico	rubí
182	"	ácido 2-etilamino-5-hidroxinaftalino-7-sulfónico	"
183	"	ácido 2-(β-hidroxi-etilamino)-5-hidroxinaftalino-7-sulfónico	"
184	"	ácido 2-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	"
185	ácido 1-hidroxi-2-aminobenzol-4,6-disulfónico	ácido 2-amino-5-hidroxinaftalino-1,7-disulfónico	"
186	"	ácido 2-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	"
187	"	ácido 2-metilamino-5-hidroxinaftalino-7-sulfónico	"

321234



- 67 - 28 DIC. 1953

Ejemplo Nº	componente diazóico	componente de copulación	matiz sobre algodón
188	ácido 1-hidroxi-2-aminobenzol-4,6-disulfónico	ácido 2-etilamino-5-hidroxinaftalino-7-sulfónico	rubí
189	"	ácido 2-(β-hidroxi-etilamino)-5-hidroxinaftalino-7-sulfónico	"
190	ácido 1-hidroxi-2-aminobenzol-4,6-disulfónico	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	violeta
191	"	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-4,6-disulfónico	"
192	ácido 1-hidroxi-2-aminobenzol-5-sulfónico	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	"
193	"	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-4,6-disulfónico	"
194	ácido 1-hidroxi-2-amino-4-acetilaminobenzol-6-sulfónico	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	violeta con tonalidad azul
195	ácido 1-hidroxi-2-amino-4-acetilaminobenzol-6-sulfónico	ácido 1-etoxi-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	"
	(grupo acetilamino en la posición 4 subsiguientemente saponificado)		
196	"	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-2,4-disulfónico	azul
197	"	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-2,4,6-trisulfónico	"



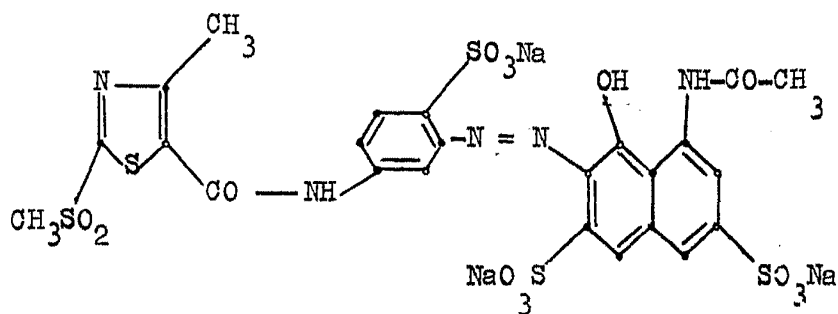
Ejemplo Nº	componente diazotico	componente de copulación	matiz sobre algodón
198	ácido 1-hidroxi-2-amino-6-acetilaminobenzol-4-sulfónico (grupo acetil-amino en la posición 6 saponificado)	ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalino-2,4-disulfónico	azul
199	ácido 1-amino-2-hidroxi-6-nitronaftalino-4-sulfónico (grupo nitro en la posición 6 subsiguientemente reducido a -NH ₂)	"	"
200	"	ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalino-2,4,6-trisulfónico	"
201	ácido 1-hidroxi-2-amino-6-acetilaminobenzol-4-sulfónico (grupo acetil-amino en la posición 6 saponificado)	ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalino-2,4,6-trisulfónico	"

Ejemplo 202.

Se procede según lo indicado en el Ejemplo 30, pero se somete el producto intermedio diazotado, conteniendo grupos reactivos, a la copulación en un medio alcalino conteniendo sosa con 40 partes de la sal sódica del ácido 1-acetil-amino-8-hidroxi-naftalino-3,6-disulfónico, en lugar de las 47 partes de la sal sódica del ácido 1-benzoil-amino-8-hidroxi-naftalino-3,6-disulfónico, y se aísla el colorante amarillento de la fórmula

321234

- 69 -



5. en la forma indicada en el Ejemplo 30. El colorante hidrosoluble tiñe materiales de celulosa según el procedimiento de impregnación y de tratamiento con vapor o según el procedimiento de impregnación y de fijación térmica (a 140°C) en matices rojos tirantes al azul, corrosibles, resistentes a la mojadura, al frotamiento y a la luz.

Ejemplo 203.

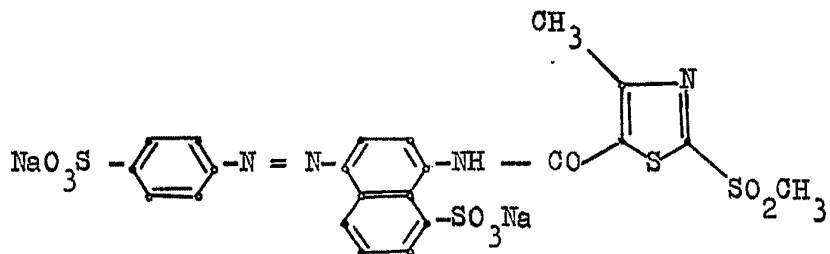
10. La solución de 19,5 partes de la sal sódica del ácido 1-aminobenzol-4-sulfónico y de 6,9 partes de nitrito de sodio en 200 partes de agua se hace entrar en una mezcla de 100 partes de hielo y de 28 partes de volumen de ácido clorhídrico; a continuación se agita durante media hora a 0-10°C y sub

15. siguientemente se elimina el ácido nitroso en exceso. A la suspensión diazoica así obtenida se agrega a 0-10°C la solución enfriada y en parte de nuevo cristalizada de 26,2 partes de la sal potásica del ácido 1-aminonaftalino-8-sulfónico en 250 partes de

20. agua caliente y se neutraliza la mezcla de copula-



- ción fuertemente ácida a 10-20°C por adición cuidadosa de lejía sódica hasta un valor pH de 4. La copulación termina rápidamente; el colorante aminoazoico formado es totalmente liberado con 100 partes de sal común, aislado por succión, lavado y nuevamente disuelto en 500 partes de sal común a 10°C y a un pH de 6-7. La solución acuosa es mezclada con 24 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metil-sulfonil-tiazol-5-carboxílico y es agitada durante una hora a 10°C bajo neutralización continuada del ácido clorhídrico liberado con una solución de sosa hasta un pH de 5. Cuando deja de comprobarse la existencia de colorante aminoazoico, el colorante reactivo en parte precipitado de la fórmula



- es liberado con 40 partes de sal común, aislado por filtración y, para su purificación, es disuelto nuevamente en 800 partes de agua caliente. Después de clarificarse la solución y de filtrarla, del filtro se libera el colorante puro por adición de 80 a 100 partes de sal común. Después del aislamiento por filtración, del secamiento a 35°C y del moliendo se obtiene un polvo amarillo que se disuelve

321234



- 71 -

fácilmente en agua con color amarillo y que tinte fibras de celulosa, según uno de los procedimientos de teñir arriba descritos en presencia de agentes ligadores de ácidos, en matices amarillos de muy buena resistencia a la mojadura, a la luz y al cloro. También sobre lana y fibras de poliamida se obtienen teñiduras firmes y resistentes de color amarillo.

5. Si se procede de acuerdo a lo arriba indicado, pero en lugar de las 19,5 partes de la sal sódica del ácido 1-aminobenzol-4-sulfónico, se someten cantidades equivalentes de los componentes diazoicos citados en la siguiente tabla con el ácido 1-aminonaftalino-8-sulfónico, después de la acilación con cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfoniltiazol-5-carboxílico, se obtienen también valiosos colorantes reactivos amarillos hasta pardos.
- 10.
- 15.

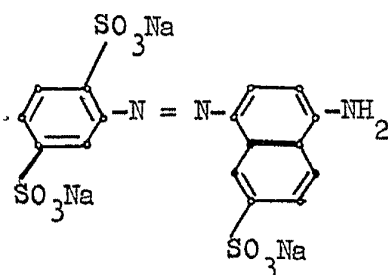
Componente diazoico	matiz sobre fibras de celulosa
ácido 1-aminobenzol-2,5-disulfónico	amarillo con tonalidad roja
ácido 2-aminonaftalino-4,8-disulfónico	amarillo con fuerte tonalidad roja
ácido 2-aminonaftalino-5,7-disulfónico	"
ácido 2-aminonaftalino-6,8-disulfónico	"
ácido 2-aminonaftalino-3,6,8-trisulfónico	"
ácido 2-aminonaftalino-4,6,8-trisulfónico	"



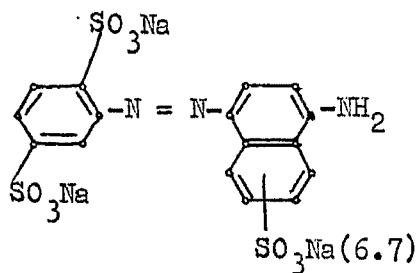
Componente diazoico

matiz sobre
fibras de
celulosa

ácido 4-amino-azobenzol-3,4'-disulfónico

pardo con
tonalidad
amarillaácido 4-amino-2-acetilamino-azobenzol-
2',5'-disulfónicopardo ana-
ranjadopardo con
tonalidad
roja

(ácido 1-aminobenzol-2,5-disulfónico
sometido a la copulación ácida con
ácido 1-aminonaftalino-6-sulfónico)

pardo con
tonalidad
roja

(ácido 1-aminobenzol-2,5-disulfónico
sometido a la copulación ácida con la
mezcla técnica de los ácidos 1-amino-
naftalino- 6 y 7-sulfónicos)

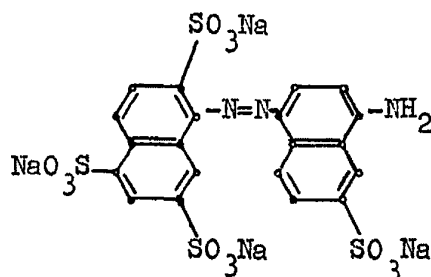
321234



- 73 -

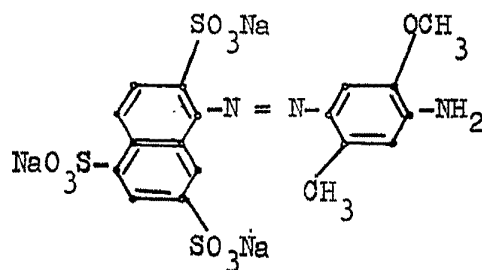
Componente diazoico

matiz sobre
fibras de
celulosa



pardo con
tonalidad
violeta

(ácido 1-aminonaftalino-2,5,7-trisulfónico
sometido a la copulación ácida con ácido
1-aminonaftalino-6-sulfónico)



pardo con
tonalidad
roja

(ácido 1-aminonaftalino-2,5,7-trisulfó-
nico sometido a la copulación ácida con
1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol)

Ejemplo 204.

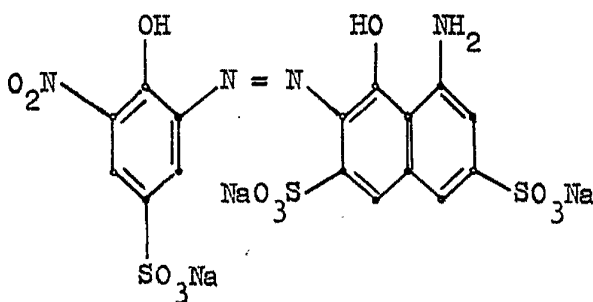
Si se estampa sobre tejidos de celulosa
con una pasta de imprimir que por kilogramo contiene



- 30 g del colorante descrito en el Ejemplo 18, 100 g de úrea, 300 g de agua, 500 g de un espesativo a base de alginato (60 g de alginato de sodio por kg de masa espesativa), 10 g de sosa y 10 g de la sal sódica del ácido 3-nitrobenzol-sulfónico y que se completó con agua hasta 1 kg, y subsiguientemente se somete el tejido estampado a un secamiento intermedio y entonces se lo trata con vapor en un aparato apropiado durante medio minuto a 103-115°C, después del enjuague y del lavado con jabón a la temperatura de ebullición, se obtiene un estampado fuerte rojo tirante al azul de buena resistencia a la mojadura, al frotamiento y a la luz.

Ejemplo 205.

15. Una mezcla de las soluciones consistentes cada una en 65,5 partes del 2:1-complejo de cromo y respectivamente en 65,5 partes del 2:1-complejo de cobalto del colorante de la fórmula



20. y en 400 partes de agua, es agitada con 48 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-

321234

- 75 -

20



5-carboxílico durante aproximadamente 2 horas a 20°C bajo mantenimiento de un pH de 4,5-5,5. Cuando ya no puede comprobarse cromatográficamente la existencia de un colorante aminoazoico (complejo de cobalto: azul; complejo de cromo: verde azulado), la mezcla formada de los dos colorantes reactivos es liberada con cloruro de potasio, aislada por filtración y secada.

10. El colorante da sobre materiales de celulosa según el procedimiento de impregnación o por estampación, en presencia de agentes ligadores de ácidos, matices negros intensos de muy buena resistencia a la mojadura y a la luz.

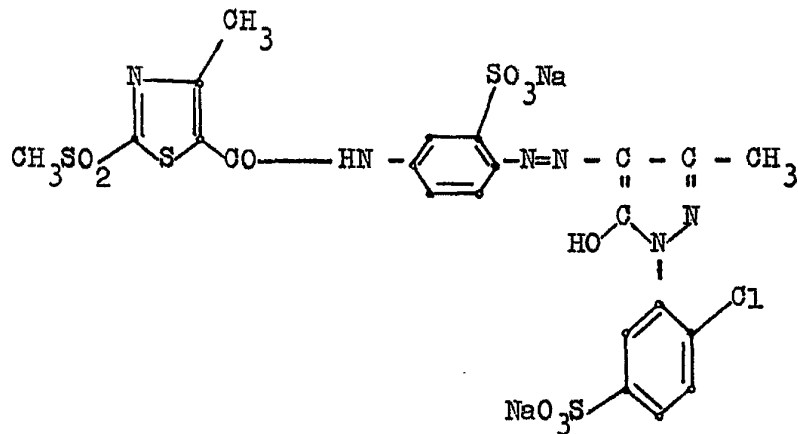
15. Si se procede correspondientemente, pero se aplica la mezcla del 2:1-complejo de cromo y del 2:1-complejo de cromo de los siguientes colorantes aminoazoicos, se obtienen también valiosos colorantes negros.

Componente diazoico	componente de copulación	pH de copulación
1-hidroxi-2-amino-4-nitrobenzol	ácido 1-hidroxi-8-amino-naftalino-3,6-disulfónico	9
ácido 1-hidroxi-2-amino-4-nitronaftalino-7-sulfónico	"	9

Ejemplo 206.

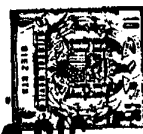


- A la solución neutra de 53,15 partes de la sal disódica del colorante aminoazoico obtenido por copulación de ácido 1-amino-4-nitrobenzol-2-sulfónico diazotado con 1-(2'-cloro-5'-sulfofenil)-3-metilpirazolona-(5) y por subsiguiente reducción del grupo nitro con sulfuro de sodio, en 300 partes de agua se introducen 24,0 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico y se agita la mezcla durante una hora a 25°C, neutralizándose el ácido clorhídrico liberado con la adición continuada de una solución de sosa hasta un valor pH de 4-6. El colorante que se separó, de la fórmula



- es aislado por filtración, disuelto en caliente en 3000 partes de agua a un pH de 6-7 y precipitado nuevamente del filtrado por adición de sal común. Después del aislamiento por filtración, del secamiento y de la reducción a polvo, se obtiene un polvo amarillo bien hidrosoluble que tinte materiales de celulosa en baño largo a 85°C o con sosa

321234



- 77 -

(en el procedimiento de impregnación retardada en frío) como agente ligador de ácidos en matices amarillos claros, resistentes al lavado, al frotamiento o a la luz.

5. Si se procede según lo arriba indicado, pero en lugar del colorante aminoazoico, se aplican los colorantes aminoazoicos sintetizados a partir de los componentes citados en la siguiente tabla, se obtienen también valiosos nuevos colorantes reactivos.
- 10.

En la tabla, la expresión "saponificado" significa que un grupo acilamino contenido en el colorante aminoazoico es saponificado posteriormente, mientras que la expresión "reducido" significa

15. que un grupo nitro contenido en el componente diazoico, después de la copulación, es reducido al grupo amino, formándose el deseado colorante aminoazoico.

Ejemplo Nº	componente diazoico	componente azoico	pH del me- dio de co- pulación	matiz so- bre celu- losa
207	ácido 1-amino-4-nitrobenzol-2-sulfónico (grupo nitro en la posición 4 subsidiamente reducido)	1-(4'-sulfofenil) 3-metil-pirazolona-(5)	5-6	amarillo
208	" (grupo nitro en la posición 4 subsidiamente reducido)	1-(4'-sulfofenil) 3-carboxi-pirazolona-(5)	5-6	amarillo con tona- lidad roja



Ejemplo Nº	componente diazóico	componente azoico	pH del medio de copulación	matiz so- bre celu- losa
209	ácido 1-amino-4-nitrobenzol-2-sulfónico (grupo nitro en la posición 4 subsiguientemente reducido)	1-(3'-sulfofenil) 3-metil-5-amino-pirazol posición 4 subsiguientemente reducido)	6-7	amarillo
210	ácido 1-amino-3-acetilamino-benzol-6-sulfónico (grupo acetilamino en la posición 3 subsiguientemente saponificado)	"	6-7	"
211	"	1-(β-hidroxietil) 3-metil-pirazolona-(5)	5-6	"
212	2-moles de ácido 1-amino-3-acetilamino-benzol-6-sulfónico (saponificado)	1-mol de bis-pirazolona a partir del ácido 4,4'-bis-hidrazino-dibencil)-2,2'-disulfónico y del éster acetoacetil-etílico	5-6	"
213	1 mol de ácido 1-amino-3-acetilamino-benzol-6-sulfónico (saponificación)	1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-pirazolona-(5)	5-6	"
214	ácido 1-amino-5-acetilamino-naftaleno-3,7-disulfónico (saponificado)	"	5-6	amarillo con tonalidad roja
215	ácido 1-amino-2-metilbenzol-4,6-disulfónico	ácido 2-acetilamino-5-naftol-7-sulfónico (saponificado)	7-8	anaranjado
216	ácido 1-amino-2-metilbenzol-4,6-disulfónico	ácido 2-acetilamino-8-naftol-6-sulfónico (saponificado)	7-8	rojo
217	ácido 1-amino-2-metilbenzol-4,6-disulfónico	ácido 1-cloro-2-acetilamino-5-naftol-7-sulfónico (saponificado)	7-8	anaranjado

321234



- 79 -

Ejemplo Nº	componente diazóico	componente azoico	pH del me dio de co pulación	matiz sobre celulosa
218	ácido 1-amino- benzol-2-sulfó- nico	ácido 1-acetil- amino-8-hidroxi- naftalino-4,6- disulfónico (sa- ponificado)	7-8	rojo
219	ácido 2-amino- naftalino-3,6- disulfónico	"	7-8	rojo con tonalidad azul
220	ácido 2-amino- naftalino-3,7- disulfónico	"	7-8	"
221	ácido 2-amino- naftalino-4,8- disulfónico	"	7-8	"
222	ácido 2-amino- naftalino-3,6- disulfónico	ácido 1-acetil- amino-8-hidroxi- naftalino-3,6- disulfónico (sapo- nificado)	7-8	"
223	ácido 2-amino- naftalino-4,8- disulfónico	"	7-8	"
224	ácido 1-amino-4- metoxibenzol-2- sulfónico	ácido 2-(N-acetil- N-metilamino)-5- hidroxinaftalino- 7-sulfónico (sapo- nificado)	7-8	rojo con tonalidad amarilla
225	"	ácido 2-(N-acetil- N-metilamino)-8- hidroxinaftalino- 6-sulfónico (sapo- nificado)	7-8	rojo
226	ácido 1-amino- benzol-2-sulfó- nico	"	7-8	"
227	ácido 1-amino- benzol-3-sul- fónico	"	7-8	"
228	ácido 1-amino- benzol-4-sul- fónico	"	7-8	"

Ejemplo Nº	componente diazóico	componente azoico	pH del me- dio de co- pulación	matiz so- bre celu- losa
229	ácido 1-amino-4- metilbenzol-2- sulfónico	ácido 2-(N- acetil-N-metil- amino)-8-hidro- xinaftalino-6- sulfónico(sapo- nificado)	7-8	rojo
230	ácido 1-amino- 2,4-dimetil- benzol-6-sul- fónico	"	7-8	"
231	"	ácido 2-acetil- amino-8-hidroxi- naftalino-6-sul- fónico(saponifi- cado)	7-8	"
232	"	ácido 2-acetil- amino-8-hidroxi- naftalino-3,6-di- sulfónico(saponi- ficado)	7-8	"
233	ácido 4-amino- benzol-3,4'-di- sulfónico	1-amino-3-acetil- aminobenzol	5-6	pardo ama- rillento
234	ácido 4'-amino- benzol-3,4-di- sulfónico	1-amino-3-hidroxi- acetilamino-benzol	5-6	"
235	"	ácido 1-aminonaf- talino-6-sulfónico	5-6	"
236	"	ácido 1-aminonaf- talino-7-sulfónico	5-6	"
237	"	ácido 1-amino-2- (4'-amino-2'-sul- fofenil-(1')-azo) -8-hidroxinaftali- no-3,6-disulfónico	8	negro

Ejemplo 238.

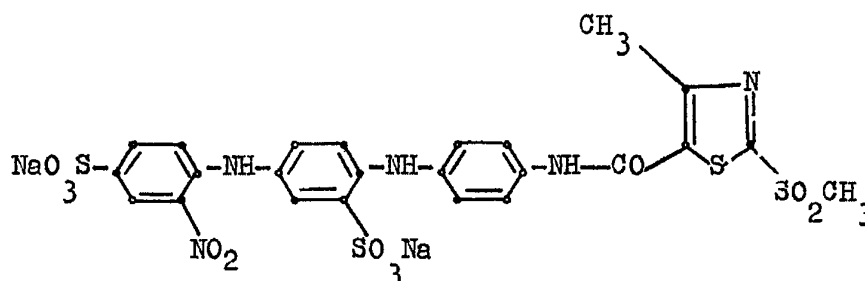
52,4 partes de la sal disódica del ácido
4-(\int 4"-aminofenil \int -amino)-2'-nitro-difenilamino-

321234



- 81 -

- 3,4'-disulfónico se disuelven en 1000 partes de agua y se agitan con 24,0 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico durante una hora a 20°C, neutralizándose el ácido clorhídrico liberado continuado con sosa hasta un valor pH de 4-6. El colorante reactivo de la fórmula
- 5.



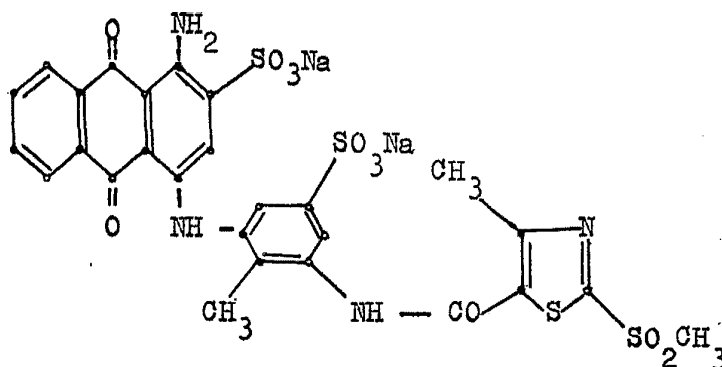
- es liberado con sal, aislado por filtración, lavado y secado. El mismo tiñe fibras de celulosa en baño largo o según uno de los usuales procedimientos de impregnación en presencia de sosa como agente ligador de ácidos en un matiz pardo-violeta intenso, resistente a la mojadura y al frotamiento.
- 10.

Ejemplo 239.

- La solución neutra de 54,7 partes de la sal disódica del ácido 1-amino-4-(2'-metil-3'-aminofenil)-amino-antraquinon-2,5'-disulfónico en 1000 partes de agua es agitada con 24,0 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico durante una hora a 20°C, neutralizándose el ácido clorhídrico liberado con una solución de sosa continuamente hasta un valor pH de 6,5-7. Una vez
- 15.
- 20.



terminada la reacción, el colorante reactivo formado de la fórmula



es liberado con sal, aislado por filtración, lavado y secado a 30-40°C. Tíñe materiales de celulosa en matices azules claros de muy buena resistencia a la mojadura, al frotamiento y a la luz.

5.

Colorantes azules de propiedades similares

son obtenidos, si se procede como arriba indicado pero en lugar del derivado de amino-antraquinona

10.

hidrosoluble ahí citado, se someten cantidades equivalentes de los derivados de ácidos amino-antraquinon-sulfónicos abajo indicados a la acilación con cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico:

Ejemplo
Nº

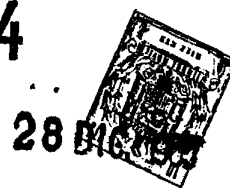
derivado hidrosoluble de amino-antraquinona

240

ácido 1-amino-4-(3'-aminofenil)-amino-antraquinon-2,5'-disulfónico

321234

- 83 -



Ejemplo
 No derivado hidrosoluble de amino-antraquinona

-
- 241 ácido 1-amino-4-(2'-cloro-3'-aminofenil)-amino-antraquinon-2,5'-disulfónico
- 242 ácido 1-amino-4-(2'-metil-3'-metilaminofenil)-amino-antraquinon-2,5'-disulfónico
- 243 ácido 1-amino-4-(4'-aminofenil)-amino-antraquinon-2,6,3'-trisulfónico
- 244 ácido 1-amino-4-(3'-aminofenil)-amino-antraquinon-2,6,4'-trisulfónico
- 245 ácido 1-amino-4-(4'-aminofenil)-amino-antraquinon-2,5,3'-trisulfónico
- 246 ácido 1-amino-4-(3'-aminofenil)-amino-antraquinon-2,5,4'-trisulfónico
- 247 mezcla de los ácidos 1-amino-4-(3'-aminofenil)-amino-antraquinon-2,4',5 y 2,4',8-trisulfónicos además, los derivados sulfonados ulteriormente a 20-30°C con ácido sulfúrico al 5%:
- 248 ácido 1-amino-4-(4'-(4"-aminobencil)-fenil)-amino-antraquinon-2-sulfónico
- 249 ácido 1-amino-4-(4'-metilaminofenil)-amino-antraquinon-2-sulfónico
- 250 ácido 1-amino-4-(3'-metilaminofenil)-amino-antraquinon-2-sulfónico
- 251 ácido 1-amino-4-(2'-metilaminofenil)-amino-antraquinon-2-sulfónico
- 252 ácido 1-amino-4-(7'-amino-naftil-(2'))-amino-antraquinon-2-sulfónico
-



- 253 El producto de condensación de 1 mol de cloruro de cianuro con 1 mol de ácido 1,4-diamino-antraquinon-2-sulfónico, 1 mol de ácido anilino-2,5-disulfónico y 1 mol de etilendiamina (semilateral), después de la acilación con cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico, da un colorante reactivo violeta.

Ejemplo 254.

- Una solución de 107 g de una mezcla de
10. iguales proporciones molares de mono-(m-amino-p-sulfonil)-amida de ácido Cu-ftalocianina-trisulfónico-(3,3',3'') y de di-(m-amino-p-sulfonil)-amida de ácido Cu-ftalocianina-trisulfónico-(3,3',3'') es ajustada a 1,3 litros y a un valor pH de 6; 37,1 g de
15. cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico son introducidos a una temperatura de 10°C. Bajo agitación se aumenta la temperatura por 5°C por hora y finalmente se la mantiene durante varias horas a 20-25°C. Al mismo tiempo, añadiéndose
20. gota a gota NaOH 3-normal, se mantiene el valor pH a aproximadamente 6,1-6,9, hasta que en el promedio cada molécula de colorante está provista de por lo menos un resto 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carbonamido, lo que puede constatarse fácilmente
25. por un lado, en base al consumo de la lejía sódica y, por otro lado, mediante una determinación de grupos amino. El cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico puede ser introducido también en forma disuelta en acetona. Para su elaboración,
30. la solución de colorante el valor pH indicado tam-

321234

- 85 -



- bién puede ser algo calentado, sin que la capacidad de reacción del colorante con la celulosa sea considerablemente disminuída. La separación de ácido tiazol-carboxílico no reaccionado y de los productos de saponificación formados por el mismo, procede por filtración o en el separador; por introducción de 150 g de sal común por litro de solución de colorante se provoca la precipitación del producto de reacción. El mismo es aislado por succión y es secado en el vacío o a la presión normal a aproximadamente 30°C. Se obtienen 195-200 g de colorante en bruto que contiene todavía aproximadamente un 30% de sal común. Por agitación del colorante en bruto con 250 ml de agua y un nuevo aislamiento por succión, la sal común puede ser eliminada ampliamente.
- 5.
- 10.
- 15.

El colorante tiñe materiales de celulosa según el procedimiento de impregnación con fijación térmica a 140°C y según el procedimiento de impregnación y tratamiento con vapor en un matiz turquí resistente a la mojadura, al frotamiento y a la luz.

20.

La mezcla de colorantes, utilizada como material de partida, puede ser obtenida según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo, de tal manera que a una suspensión acuosa de cloruro de ácido Cu-ftalocianin-trisulfónico libre de grupos ácido sulfónico, a una temperatura de 0°-20°C y a un valor pH de aproximadamente 6,5 se agregan 3 moles de ácido 2,4-diaminobenzolsulfónico y al mismo tiempo se cataliza la saponificación con 3 moles de piridina, formándose la mezcla arriba citada de las sul-

25.

30.



fonamidas de ftalocianina.

5. Se obtiene un producto similar si como material de partida se emplea una mezcla que contiene los nombrados componentes en la proporción molar de 4:1. Esta mezcla es obtenida del mismo cloruro de ácido Cu-ftalocianino-trisulfónico y de 2 moles de ácido 2,4-diamino benzolsulfónico por el mismo procedimiento.

10. En lugar de los citados materiales de partida pueden emplearse también tales que contienen como átomo central níquel, en lugar de cobre o que fueron preparados de cloruro de ácido Cu-ftalocianino-trisulfónico-(4,4',4'') o de cloruros de ácidos ftalocianino-tetrasulfónicos-(3,4',4'',4''') o 15. (4,4',4'',4''') o con el empleo de otros ácidos arilendiamino-sulfónicos, tales como ácido tolulendiamino-(2,4)-sulfónico-(5); ácido 4,4'-diamino-dibencil-disulfónico-(2,2'); ácido naftilendiamino-(1,5)-disulfónico-(3,7). Tales productos y su preparación 20. se hallan descritos muchas veces en la literatura de patentes. Su reacción con cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico puede proceder siempre de la misma manera.

25. Esto vale también para la reacción del cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico con los productos intermedios de Cu y Ni-ftalocianinas conducentes a colorantes reactivos verdes, tales como, por ejemplo, los susceptibles de obtenerse por polisulfocloración de tetra-(3,3', 30. 3'', 3''')-(p-tolilmercapto-Cu-ftalocianina con ácido

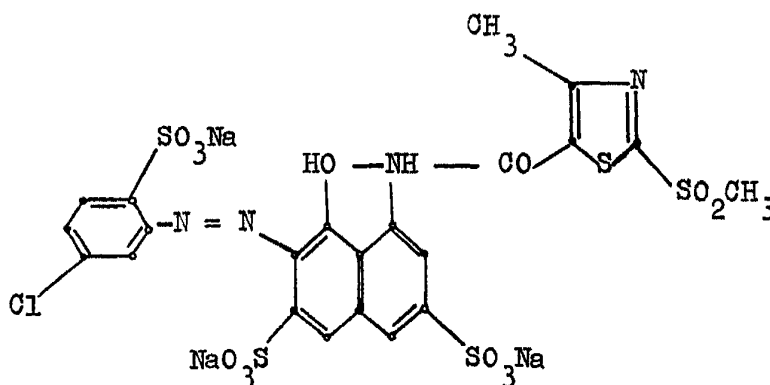
321234²⁸ D

- 87 -

- clorosulfónico, condensación de 1 a 2 grupos sulfocloruro por molécula con ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico, respectivamente ácido 1,4-fenilendiamino-3-sulfónico, y saponificación de los grupos sulfocloruro restantes; también los productos de arilación y alquilación uniformes o mixtos, conteniendo grupos amino y sulfo, de las tri y tetra mercapto-Cu o Nifthalocianinas pueden ser transformados en forma análoga en valiosos colorantes reactivos verdes por acilación de su grupo amino con cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico.
- 5.
- 10.

Ejemplo 255.

- Si se procede de acuerdo con las indicaciones del Ejemplo 18, pero el producto intermedio de colorante no se somete a la copulación con el compuesto diazoico obtenido a partir de 17,5 partes del ácido 2-aminobenzolsulfónico, sino a la copulación con el compuesto diazoico preparado a partir de 20,8 partes del ácido 3-cloroanilino-6-sulfónico en presencia de 12 partes de sosa a un valor pH final de 7, se obtiene el colorante reactivo de la fórmula
- 15.
- 20.





28 DIC, 1947

- con el cual materiales de celulosa pueden ser teñidos en baño largo a 40°C o pueden ser teñidos o estampados según un procedimiento de teñir, respectivamente de estampar, usual para colorantes reactivos,
5. con sosa como agente ligador de ácidos en matices rojos brillantes, resistentes a la mojadura.

- En forma análoga, a partir de los componentes de copulación citados en la siguiente tabla, por acilación de su grupo amino con cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico y por copulación de los productos intermedios de colorantes formados con los citados componentes diazoicos, se obtienen valiosos colorantes reactivos, con los cuales materiales de celulosa pueden ser teñidos o estampados en los matices indicados, preferiblemente en la presencia de sosa:
- 10.
- 15.

Ejemplo Nº	componente diazoico	componente de copula- ción	pH de co- pulación	matiz
256	ácido 1-amino-4- metoxibenzol-6- sulfónico	ácido 1-amino-8- hidroxinaftalino- 3,6-disulfónico	7-8	violeta
257	"	ácido 1-amino-8- hidroxinaftalino- 4,6-disulfónico	7-8	violeta tirante al rojo
258	"	ácido 2-amino-5- hidroxinaftalino- 1,7-disulfónico	7	escarlata
259	ácido 1-amino-5- cloro-benzol-2- sulfónico	"	7	anaranjado

321234



- 89 -

28

Ejemplo Nº	componente diazotico	componente de copula- ción	pH de copu- lación	matiz
260	ácido 1-amino-ben- zol-3-sulfónico	ácido 2-amino-5- hidroxinaftalino- 1,7-disulfónico	7	anaran- jado
261	ácido 1-amino-ben- zol-4-sulfónico	"	7	"
262	"	ácido 2-amino-8- hidroxinaftalino- 3,6-disulfónico	7-8	escarlata
263	(β-sulfoetil)- amida de ácido 4-aminobenzoico	ácido 1-amino-8- hidroxinaftalino- 3,6-disulfónico	7-8	rojo
264	ácido 1-amino- 4-sulfoacetil- aminobenzol-6- sulfónico	"	7-8	violeta
265	ácido 1-amino-3- sulfoacetilamino- benzol-6-sulfónico	ácido 2-amino- 5-hidroxinafta- lino-1,7-disul- fónico	7	anaran- jado
266	1-amino-4-sulfo- acetilamino-benzol	ácido 2-amino- 5-hidroxinafta- lino-1,7-disul- fónico	7	escarlata
267	ácido 1-amino- benzol-2,4-disul- fónico	1-(2'-metil-3'- amino-5'-sulfo- fenil)-3-metil- pirazolona-(5)	6	amarillo
268	ácido 2-amino- naftalino-4,8- disulfónico	"	6	"

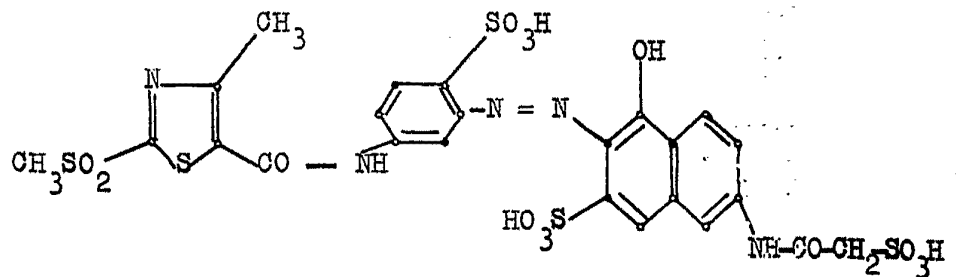
Ejemplo 269.

Si se procede según las indicaciones del
Ejemplo 30, pero el producto intermedio de colorante
obtenido del ácido 1,3-diamino benzol-6-sulfónico y
del cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-
5. 5-carboxílico, después de la diazotación a 10°C y a



un pH de 7,5 hasta 6,5, se somete a la copulación con la solución de 40,5 partes de la sal disódica del ácido 2-sulfoacetilamino-5-hidroxinaftalino-7-sulfónico, se obtiene un colorante reactivo de la fórmula

5.



que tinte materiales de celulosa según los usuales procedimientos de aplicación, con sosa como agente ligador de ácidos, en matices anaranjados resistentes.

10.

Ejemplo 270.

Si se procede según lo indicado en el Ejemplo 206, pero en lugar del colorante aminoazoico ahí aplicado, 53,15 partes de la sal disódica del colorante aminoazoico obtenido por copulación de ácido 1-amino-4-nitrobenzol-2-sulfónico diazotado con 1-(2'-cloro-5'-sulfofenil)-3-metil-pirazolona-(5) y por subsiguiente reducción del grupo nitro con sulfuro de sodio, son sometidas a la acilación con el cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico, se obtiene también un valioso colorante

15.

20.

321234



- 91 -

reactivo, con el cual pueden teñir o estamparse materiales de celulosa, según los usuales procedimientos de teñir o de estampar, respectivamente en matices amarillos resistentes.

5. Colorantes reactivos similares son obtenidos si en lugar del colorante aminoazoico arriba mencionado, se acila uno de los colorantes aminoazoicos sintetizados a partir de los componentes citados en la siguiente tabla, con cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico.

Ejemplo Nº	componente diazóico	componente azoico	matiz
271	ácido 1-amino-4-nitro- benzol-2-sulfónico (reducido)	1-(2'-metil-4'-sulfo- fenil)-3-metil-pira- zolona-(5)	amarillo
272	"	1-(2',5'-disulfofenil) 3-metil-pirazolona-(5)	"
273	"	1-(2'-metil-4'-sulfo- 6'-clorofenil)-3-me- til-pirazolona-(5)	"
274	"	1-(2',5'-dicloro-4'- sulfofenil)-3-metil- pirazolona-(5)	"
275	ácido 1-amino-3- acetilamino-benzol- 6-sulfónico (sapo- nificado)	1-(2'-metil-4'-sulfo- fenil)-3-metil-pira- zolona-(5)	amarillo con tona- lidad verde
276	"	1-(4'-sulfofenil)-3- metil-pirazolona-(5)	"
277	"	1-(2'-metil-4'-sulfo- fenil)-3-carboxi-pi- razolona-(5)	"
278	"	1-(2'-cloro-4'-sulfo- fenil)-3-carboxipira- zolona-(5)	"

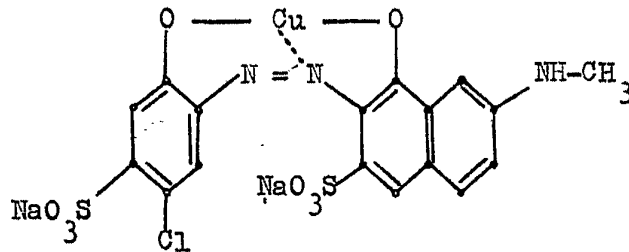
321234

- 92 -

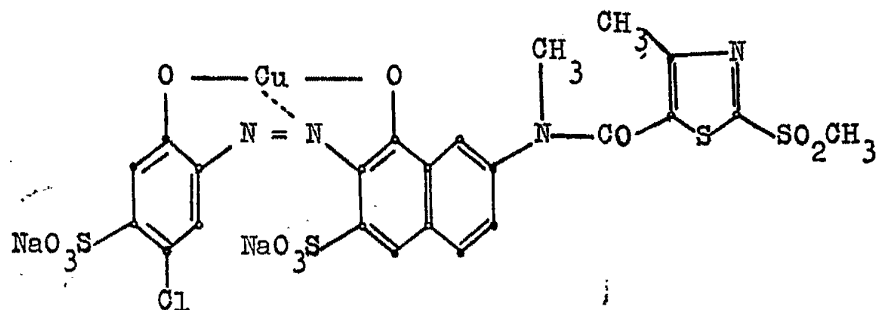
28

Ejemplo 279.

58 partes del colorante de la fórmula



5. (preparado por copulación del ácido 1-hidroxi-2-amino-4-cloro-benzol-5-sulfónico diazotado con el ácido 2-metilamino-8-hidroxinaftalino-6-sulfónico y metalización con cobre del colorante azoico obtenido) son disueltas en condición neutra en 700 partes de agua. Se agregan 24,0 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico
10. finamente pulverizado y se agita a 20°C bajo neutralización constante del ácido clorhídrico liberado con una solución de sosa hasta un pH de 5-6, hasta que deje de comprobarse la existencia de un grupo amino libre. El colorante reactivo formado de la
15. fórmula



321234



- 93 -

es liberado con sal, aislado por filtración, lavado y secado a 30-40°C. El mismo tinte materiales de celulosa según uno de los procedimientos arriba indicados en matices violetas muy resistentes.

5. Colorantes de propiedades similares son obtenidos en forma análoga a la metodología arriba descrita a partir de los complejos de cobre - obtenidos por una simple metalización desmetilante u oxidante - de los colorantes mono y diazoicos preparados a partir de los componentes diazoicos y azoicos citados en la siguiente tabla:

Ejemplo N°	componente diazoico	componente azoico	pH de co-pulación	matiz
280	ácido 1-hidroxi-2-amino-4-clorobenzol-5-sulfónico	ácido 2-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	10	violeta con tonalidad roja
281	"	ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	10	"
282	ácido 2-amino-naftalino-4,6,8-trisulfónico (metalización oxidante con cobre)	ácido 2-hidroxi-6-acetilamino-naftalino-4-sulfónico (saponificado)	8-9	azul con tonalidad roja
283	ácido 1-amino-2-hidroxi-6-nitro-naftalino-4-sulfónico (reducido)	ácido 1-hidroxi-8-etóxico-naftalino-3,6-disulfónico	10	azul
284	ácido 1-hidroxi-2-amino-benzol-4,6-disulfónico	ácido 2-hidroxi-3-amino-naftalino-5,7-disulfónico	10	rojo
285	ácido 2-amino-naftalino-4,8-disulfónico (metalización oxidante con cobre)	"	8-9	azul



Ejemplo Nº	componente diazóico	componente azoico	pH de co- pulación	matiz
286	ácido 2-amino-naftalino-4,6,8-trisulfónico (metalización oxidante con cobre)	ácido 2-hidroxi-3-amino-naftalino-7-sulfónico	8-9	azul
287	ácido 3-metoxi-4-amino-6-metil-azobenzol-2',4'-disulfónico (metalización desmetilante con cobre)	ácido 2-metilamino-5-hidroxi-naftalino-7-sulfónico	10	azul marino
288	"	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalino-3,6-disulfónico	10	"
289	"	ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalino-1,7-disulfónico	10	"
290	ácido 3-metoxi-4-amino-6-metil-azobenzol-2',5'-disulfónico (metalización desmetilante con cobre)	ácido 2-metil-amino-5-hidroxi-naftalino-7-sulfónico	10	"
291	"	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalino-3,6-disulfónico	10	"
292	"	ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalino-1,7-disulfónico	10	"

Ejemplo 293.

Si se procede de acuerdo con las indicaciones del Ejemplo 239, pero en lugar de las 54,7 partes de la sal disódica del ácido 1-amino-4-((2'-metil-3'-aminofenil)-amino)-antraquinon-2,5-disulfónico ahí mencionadas, se aplican 63,5 partes de la

321234

- 95 -



5. sal trisódica del ácido 1-amino-4-((3'-aminofenil)-amino)-antraquinon-2,4',6'(respectivamente 2,2',6')-trisulfónico, se obtiene un colorante reactivo que tiñe fibras de celulosa según uno de los usuales procedimientos de teñir en matices claros verdes tirantes al rojo de muy buena resistencia a la mojadura.

10. Con la aplicación de cantidades equivalentes del ácido 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinon-2,5,8-trisulfónico, se obtiene también un valioso colorante reactivo que tiñe algodón en matices azules tirantes al gris, firmes y resistentes.

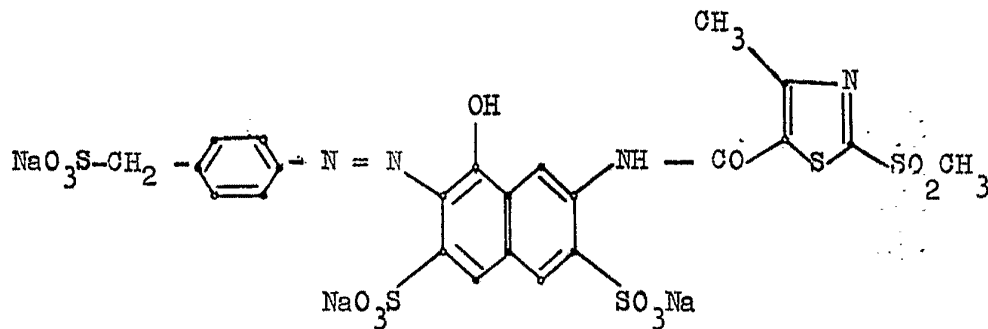
Ejemplo 294.

15. 30,4 partes de ácido 2-amino-8-oxinaftalino-3,6-disulfónico se disuelven en condición neutra, en 300 partes de agua y se agregan 18,6 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfoniltiazol-5-carboxílico. En el transcurso de una hora
20. se agregan 30 partes de una solución al 15% de sosa, de modo que el valor pH esté entre 4 y 6. El producto de acilación se precipita en parte.

25. Una solución recién preparada de una sal de diazonio obtenida de 13,6 partes de ácido p-aminobencilsulfónico, es introducida gota a gota a 0-5°C en la suspensión del producto de acilación, mezclada con 12,5 partes de sosa. Después de una agitación ulterior durante 5 horas a la temperatura del baño de hielo, el colorante formado es liberado con
30. sal común, aislado por succión, lavado con una so-



lución diluida de sal común y secado a 30°C en el armario secador de vacío. El colorante obtenido corresponde a la fórmula



- Si se procede según lo arriba indicado,
5. pero en lugar de 30,4 partes del ácido 2-amino-8-oxinaftalino-3,6-disulfónico, 30,4 partes del ácido 2-amino-5-oxinaftalino-1,7-disulfónico son acilados con cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico y el componente de copulación conteniendo grupos reactivos es sometido a la copulación
10. con ácido p-aminobencilsulfónico diazotado, se obtiene un colorante reactivo fácilmente soluble que tinte tejidos conteniendo fibras de celulosa en matices brillantes anaranjados tirantes al rojo.
15. Se impregna un tejido de algodón o de lana artificial en el Foulard con una solución de 20-25°C que por litro de baño contiene 30 g del colorante descrito en este ejemplo, primer párrafo, 100 g de úrea y 20 g de sosa, se exprime el tejido hasta un contenido de humedad de aproximadamente un 80%
20. y se vuelve a arrollar el tejido húmedo. Después de

321234²⁸ DIC.



- 97 -

un reposo durante 24 horas a la temperatura ambiente, se enjuaga el tejido, se lo lava con jabón en la forma usual a la temperatura de ebullición y se lo seca. Se obtiene un matiz escarlata brillante de buena resistencia a la mojadura y a la luz.

5.

Se impregna un tejido de algodón o lana artificial en el Foulard a 20-25°C con una solución que por litro de baño contiene 30 g del colorante descrito en este ejemplo, primer párrafo, 100 g de úrea y 20 g de sosa; se exprime el tejido hasta un contenido de humedad de aproximadamente un 100% y se lo trata con vapor durante 10 a 120 segundos a 103°C. Después del enjuague, del lavado con jabón a la temperatura de ebullición y del secamiento, se obtiene también una teñidura escarlata brillante de buena resistencia a la mojadura y a la luz.

10.

15.

Un tejido de algodón es impregnado con una solución de 20-25°C que por litro de baño contiene 20 g del colorante susceptible de obtenerse según este ejemplo, primer párrafo, 100 g de m-nitrobenzolsulfonato de sodio y 0,5 g de un agente humectante no ionógeno (por ejemplo: de un alcohol oleílico polioxetilado), así como 150 g de úrea y 15 g de bicarbonato de sodio. Subsiguientemente se exprime el tejido entre dos cilindros hasta un contenido de humedad de aproximadamente un 100%. Después del secamiento intermedio a 50-60°C, se calienta durante 10 minutos a 140°C. Subsiguientemente se enjuaga la teñidura así obtenida detenidamente con agua caliente y entonces se la trata

20.

25.

30.



durante 10 minutos a la temperatura de ebullición con una solución que por litro contiene 5 g de jabón de Marsella y 2 g de sosa. Después del enjuague y del secamiento, se obtiene una teñidura escarlata intensa de buena resistencia a la mojadura y a la luz.

5. Si se estampa un tejido de celulosa con una pasta de imprimir que por kilogramo contiene 30 g del colorante descrito en este ejemplo, primer párrafo, 100 g de úrea, 300 g de agua, 500 g de un espesativo a base de alginato (60 g de alginato de sodio por kg de masa espesativa), 10 g de sosa y 10 g de la sal sódica del ácido 3-nitrobenzolsulfónico y que se completó con agua hasta un kg, y subsiguientemente se lo somete a un secamiento intermedio y si entonces se lo trata con vapor en un aparato apropiado durante medio minuto a 103-115°C, después del enjuague y del lavado con jabón a la temperatura de ebullición, se obtiene un estampado de color escarlata intenso de buenas propiedades de resistencia.
10. 100 partes de lana son introducidas a 40°C en un baño que en 5000 partes de agua contiene 1,5 partes del colorante descrito en este ejemplo, primer párrafo, así como 6 partes de ácido acético al 30% y 0,5 partes de un derivado de estearilamina polioxetilado, conteniendo grupos hidroxilo. Se calienta el baño de teñir dentro de 30 minutos hasta la temperatura de ebullición, a la cual se tifie durante una hora. Después del enjuague y del secamiento se obtiene una teñidura escarlata brillante de buena resistencia al lavado, al abatanado y a la
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

321234

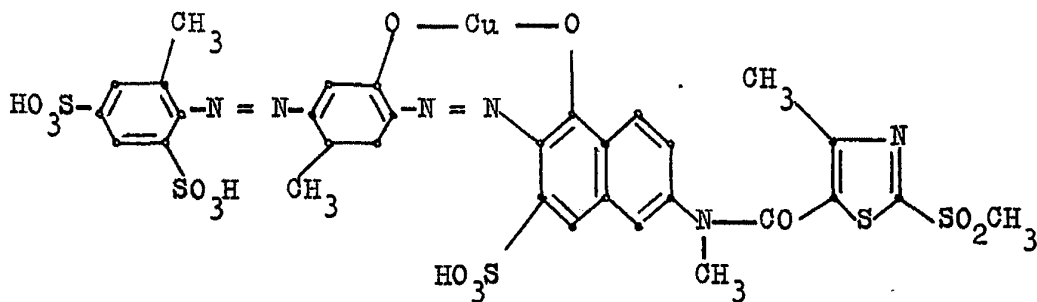
- 99 -



luz.

Ejemplo 295.

- 28,9 partes de ácido 2-amino-1-metilbenzol-3,5-disulfónico (sal mono-sódica) son diazotadas y el
5. compuesto diazoico es sometido a la copulación en un medio débilmente ácido con 13,7 g de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol. El colorante monoazoico obtenido es aislado y subsiguientemente, o también sin aislamiento directamente en solución, es diazotado y es sometido a una copulación alcalina con 23,5 partes de
10. ácido 2-metilamino-5-hidroxinaftalino-7-sulfónico. El colorante diazoico obtenido es liberado por adición de cloruro de sodio, aislado por succión y el producto aislado es metalizado en 5 horas a 95-100°C
15. con aproximadamente 50 partes de sulfato de cobre cristalizado, 40 partes de dietanolamina, 50 partes de amoníaco (D: 0,88). De la solución de metalización, el colorante es aislado por adición de sal y una acidulación cuidadosa.
20. El colorante amino-diazoico metalizado con cobre ahora es sometido en solución acuosa, a un pH de 4-6 a una temperatura de 20°C, a la acilación con 24 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfoniltiazol-5-carboxílico, manteniéndose el valor pH por
25. adición de sosa dentro de los límites indicados. Una vez terminada la acilación, el colorante es aislado con cloruro de sodio y secado a 35°C. En la forma del ácido sulfónico libre, el colorante corresponde a la fórmula



El mismo tinte teñe tejidos de celulosa, según los procedimientos conocidos para colorantes reactivos, en matices azul marino resistentes a la mojadura y a la luz.

5. En forma similar pueden prepararse colorantes ulteriores de acuerdo con la invención, si el colorante monoazoico arriba mencionado, obtenido a partir del ácido 2-amino-1-metilbenzol-3,5-disulfónico y del 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol, según las indicaciones arriba dadas, se combina con los ácidos aminonaftolsulfónicos citados en la siguiente tabla y con cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico.
- 10.

Componente de copulación:

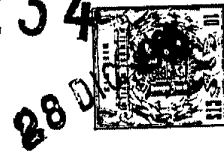
15. ácido 2-amino-5-hidroxinaftalino-1,7-disulfónico, ácido 2-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico, Los colorantes obtenidos tienen un color azul.

Ejemplo 296.

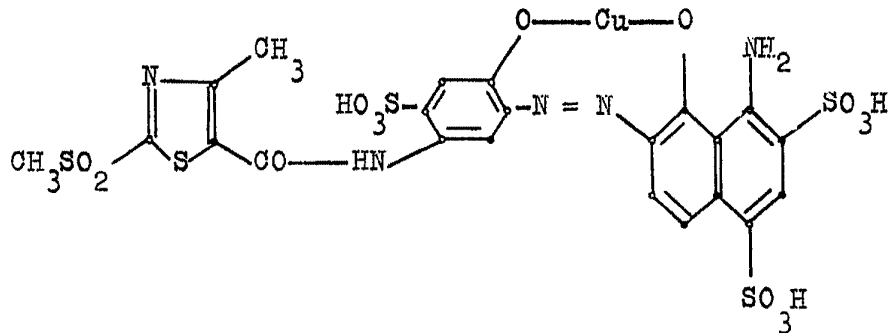
20. 0,1 mol de ácido 4-ureído-2-amino-1-hidroxibenzol-5-sulfónico es sometido a la diazotación y a la copulación sosa-alcalina con 0,1 mol de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-2,4-disulfónico. La solución de copulación es ajustada con sosa cáustica

321234

- 101 -



- a un contenido de 2 moles por litro y entonces es calentado a la temperatura de ebullición durante 3 horas con reflujo para la saponificación del grupo ureido. Después del enfriamiento, se neutraliza con
5. ácido clorhídrico. Por adición de 25 partes de sulfato de cobre y de 100 partes de lejía sódica 2-normal, el colorante es metalizado a 45°C y a un valor pH de 4 a 6 y al cabo de 30 minutos a un pH de 4-6 y a una temperatura de 20°C es acilado con
10. 0,1 mol de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfoniltiazol-5-carboxílico. El colorante obtenido de la fórmula



es liberado con sal. Sobre algodón se obtiene una teñidura azul.

15.

Ejemplo 297.

- Una pasta neutra de cloruro de ácido Cu-ftalocianino-3,3',3''-trisulfónico, preparada de 600 g de ftalocianina de cobre técnica al 96%, es mezclada con un poco de agua ajustada a 4 litros y a
20. un valor pH de 3,5-6,0 es sometida a la reacción

321234



- 102 -

- con 216 g de N-metil-N-(4'-amino-2'-sulfobencil)-amina, al principio a 0-3°C, finalmente a 20-35°C, bajo adición de 300 ml (= 295 g) de piridina, y subsiguientemente la piridina es eliminada, por destilación a un pH de 9,0 con vapor de agua, de la solución formada de 3'-sulfo-4'-metil-aminometil-anilida de ácido Cu-ftalocianino-disulfónico-mono-sulfónico. En la solución enfriada hasta 10°C se introducen en el transcurso de 1 a 2 horas por dispersión en porciones 305 g de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico finamente pulverizado y por adición de lejía sódica diluída se mantiene un pH de 7,5-8,5. Al mismo tiempo, según necesidad, se diluye la mezcla de reacción con agua a tal grado que el colorante queda siempre disuelto.
- 5.
- 10.
- 15.

Así se obtienen 10 litros de solución de colorante, de la cual se elimina el medio de acilación en exceso y en la cual se ajusta el valor pH a 7,0 y de la cual se precipita el colorante por adición bajo agitación de 2,5 litros de una solución concentrada de sal común.

20.

- Después del aislamiento por succión y del secamiento a 30°C, se obtiene un colorante azul turquí claro que en una solución sosa-alcalina a 40-60°C es fijado sobre algodón con muy buen rendimiento y resistencia al lavado.
- 25.

- Si se emplea como material de partida el cloruro de ácido Ni-ftalocianino-3,3',3''-trisulfónico, se obtiene un color azul turquí tan solo un poco más verde, con propiedades de resistencia igual-
- 30.

321234

- 103 -



mente valiosas.

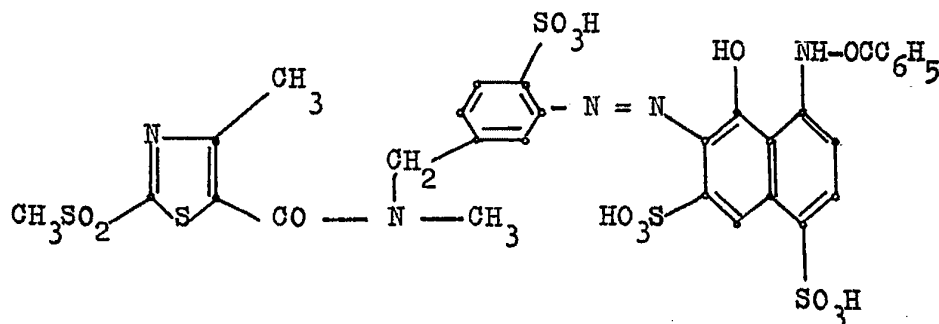
Ejemplo 298.

- 12,5 partes de 3-amino-4-sulfobencil-N-metilamina se disuelven en 150 partes por volumen de ácido clorhídrico concentrado. A esta solución se agregan gota a gota 4 partes de nitrito de sodio en 20 partes por volumen de agua. La solución clara de sal de diazonio que se ha formado, se agrega gota a gota a 30-35°C a una solución acuosa de la cantidad equimolar de ácido 1-N-benzoil-amino-8-oxinaftalino-4,6-disulfónico y 16 partes de bicarbonato de sodio en 200 partes por volumen de agua.

- El colorante se precipita en parte y es disuelto nuevamente por adición de 2000 partes por volumen de agua. Entonces, a la temperatura de 20°C, 17,6 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico son agregados. Añadiéndose gota a gota una solución de sosa, se mantiene el valor pH entre 6 y 7. Una vez terminada la acilación, lo que se conoce del consumo de sosa, el colorante es liberado con un 10% de sal común, aislado por succión y compresión y secado en el armario de vacío a 30°C. El colorante obtenido de color rojo tirante al azul corresponde en la forma del ácido libre a la fórmula

321234

- 104 -



Ejemplo 299.

- 38,9 partes del colorante obtenido por copulaci3n sosa-alcalina del 6-nitro-2-diazo-1-hidroxi-benzol-4-sulf3nico y de 2-hidroxi-naftalina,
5. son agitadas con 200 partes de agua a un pH de 8 y a una temperatura de 70-80°C. En esta suspensi3n son introducidas 67,9 partes del compuesto complejo de cromo, conteniendo 1 6tomo de cromo por 1 mol6cula de colorante, del colorante azoico preparado a
10. partir del 6cido 4-cloro-2-diazo-1-hidroxi-benzol-6-sulf3nico y del 6cido 1-amino-8-hidroxi-naftalino-3,6-disulf3nico y, a1adi6ndose gota a gota una soluci3n de sosa, el valor pH es mantenido entre 7 y 9. Al cabo de 20 minutos, a la temperatura de 70-80°C,
15. se ha formado una soluci3n de color azul oscuro. El cromatograma de papel demuestra que se ha formado un complejo mixto uniforme. El complejo mixto es afilado dentro de 30 minutos a 5°C y a un pH de 4-6 con 24,0 partes de cloruro de 6cido 4-metil-2-metilsul-
20. fonil-tiazol-5-carboxilico, manteni6ndose por instilaci3n de una soluci3n de sosa el valor pH dentro de

321234

- 105 -

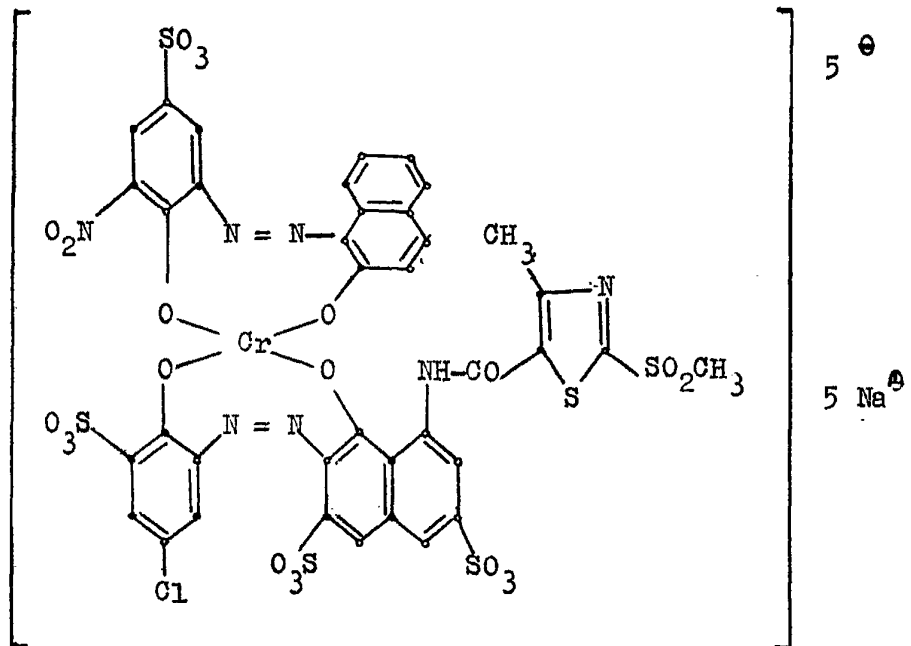


28 DIC

Los límites indicados. El colorante acilado es liberado con un 20% de cloruro de potasio, aislado por filtración y secado a 30°C. Se obtiene un polvo oscuro que se disuelve en agua con color gris azulado.

5.

Como sal penta-sódica el colorante corresponde a la fórmula



El mismo tinte algodón, según los procedimientos indicados en los Ejemplos 1 a 3, en matices gris hasta negro.

10.

De los componentes de partida citados en la siguiente tabla pueden obtenerse también valiosos colorantes con la metodología indicada en este ejemplo. Para la preparación de estos colorantes, el colorante azoico que en el 2:1 complejo mixto contiene

15.

321234

DIC. 1955



- 106 -

el grupo reactivo, siempre se aplicó como 1:1-complejo de cromo.

Ejemplo Nº	1:1 complejo de cromo	colorante li- bre de metal	matiz sobre algodón
300	ácido 4-nitro-2-amino- 1-hidroxibenzol-6-sul- fónico → ácido 1-ami- no-8-hidroxinaftalino- 3,6-disulfónico	4-nitro-2-amino- 1-hidroxibenzol- → 2-hidroxinaf- talino	negro
301	"	"	"
302	"	"	"
303	"	4-nitro-2-amino- 1-hidroxibenzol → ácido 2-hi- droxinaftalino- 6-sulfónico	"
304	"	"	"
305	"	4-nitro-2-amino- 1-hidroxibenzol → ácido 1-hi- droxinaftalino- 4-sulfónico	azul marino
306	"	ácido 6-nitro-2- amino-1-hidroxi- benzol-4-sulfó- nico → 2-hidroxi- naftalina	negro
307	"	4-nitro-2-amino-1- hidroxibenzol → 1- acetilamino-7-hi- droxinaftalina	"
308	"	ácido 6-nitro-1- amino-2-hidroxi- naftalino-4-sul- fónico → 2-hidro- xinaftalina	"

321234

- 107 -



28 DIC

Ejemplo Nº	1:1-complejo de cromo	colorante libre de metal	matiz sobre algodón
309	ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenzol-6-sulfónico → ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-4,6-disulfónico	ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxinaftalino-6-sulfónico → 2-hidroxinaftalín	negro
310	ácido 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenzol-6-sulfónico → ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	4-nitro-2-amino-1-hidroxibenzol → 2-hidroxinaftalín	negro azulado
311	"	"	"
312	"	4-nitro-2-amino-1-hidroxibenzol → ácido 2-hidroxinaftalino-6-sulfónico	"
313	"	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenzol → 2-hidroxinaftalína	azul marino
314	"	4-nitro-2-amino-1-hidroxibenzol → ácido 1-acetilamino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	azul
315	"	4-nitro-2-amino-1-hidroxibenzol → ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-2,4-disulfónico	azul marino
316	"	ácido 6-nitro-1-amino-2-hidroxinaftalino-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalína	negro azulado
317	"	ácido 2-aminobenzol-1-ácido carboxílico-5-sulfónico → 1-fenil-3-metil-5-pirazolona	verde grisáceo
318	ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenzol-6-sulfónico → ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	ácido 6-nitro-1-amino-2-hidroxinaftalino-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalína	negro

321234



Ejemplo Nº	1:1-complejo de cromo	colorante libre de metal	matiz so- bre algo- dón
319	ácido 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenzol-6-sulfónico → ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenzol → 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	violeta
320	ácido 4-metil-2-amino-1-hidroxibenzol-6-sulfónico → ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenzol → ácido 2-hidroxi-naftalino-6-sulfónico	azul con tonalidad roja
321	ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenzol-6-sulfónico → ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico	5-nitro-2-amino-1-hidroxibenzol → ácido 2-hidroxi-naftalino-6-sulfónico	negro
322	"	4-nitro-2-amino-1-hidroxibenzol → ácido 2-hidroxi-naftalino-8-sulfónico	"
323	"	4-nitro-2-amino-1-hidroxibenzol → ácido 1-hidroxi-naftalino-5-sulfónico	"
324	"	6-nitro-4-cloro-1-hidroxibenzol → ácido 1-hidroxi-naftalino-5-sulfónico	"

5. 62,0 partes de la sal trisódica del colorante obtenido por copulación alcalina, en presencia de sosa, a partir del ácido 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenzol-6-sulfónico y del ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico, son mezcladas, en 300 partes de agua a 70-80°C y a un valor pH de 8-9, con 54,2 partes del 1:1-complejo de cromo del colorante, preparado a

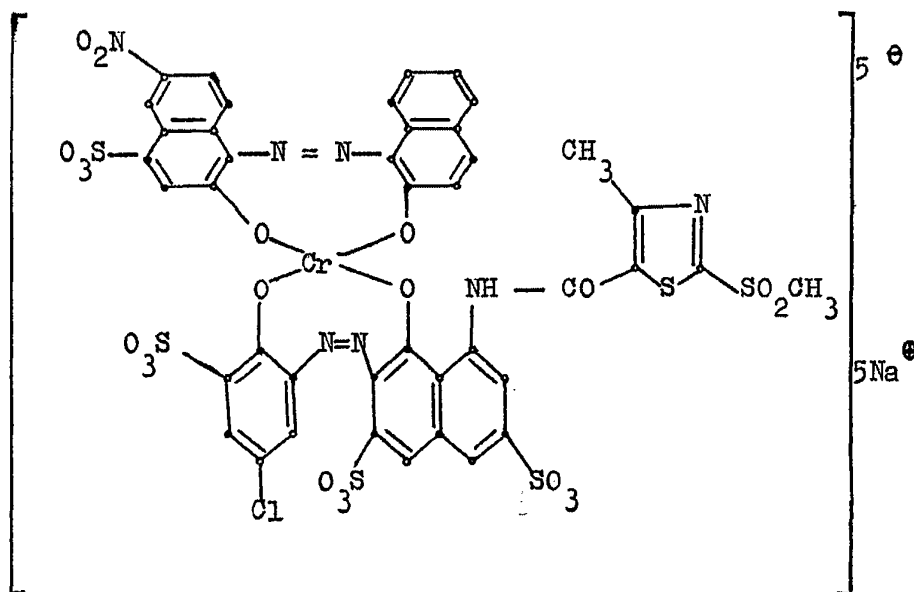
321234

- 109 -

28 Dic. 1965

partir del ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalino-4-sulfónico y de la 2-hidroxinaftalina. Al cabo de 10 minutos se ha formado una solución de color azul oscuro.

5. El complejo mixto es acilado en aproximadamente 15 minutos a 0-5°C y a un pH de 4-6 con 24,0 partes de cloruro de ácido 4-metil-2-metilsulfoniltiazol-5-carboxílico, manteniéndose constante el valor pH por instilación de una solución de sosa. El colorante acilado es liberado con un 20% de cloruro de sodio, aislado por succión y secado a 30°C.
- 10.

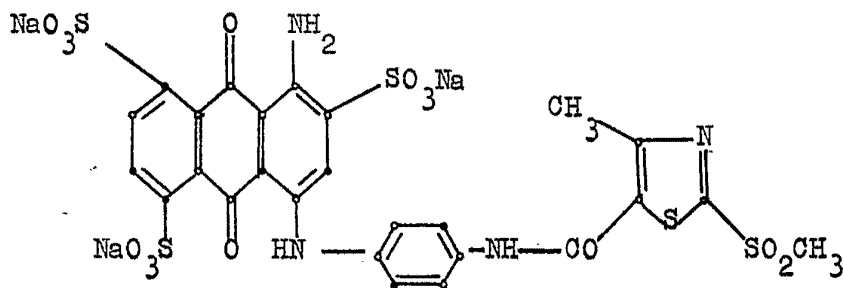


- Según el procedimiento indicado en el Ejemplo 3, sobre algodón se obtiene un estampado de color negro azulado de excelente resistencia a la luz y al lavado.
- 15.

Ejemplo 325.



- 6 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-
 antraquinon-2,5,8-trisulfónico, como sal sódica, son
 disueltos en 180 ml de agua a 40°C; la solución es
 ajustada a un pH de 8 y a 5-10°C 2,4 g de cloruro de
 ácido 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico
5. son introducidos en pequeñas porciones en dicha so-
 lución. Al mismo tiempo se agrega gota a gota lejía
 sódica diluída, de tal manera que durante la reac-
 ción se mantiene un pH de 6 a 7. Se sigue agitando
10. a 20°C, hasta que haya desaparecido todo el mate-
 rial de partida; se filtra por succión para eliminar
 el cloruro de ácido tiazol-sulfónico en exceso, y
 se trata con sal el filtrado a 10°C, a saber, con
 tal cantidad de cloruro de sodio sólido que se pre-
 senta una solución más o menos al 10% de cloruro de
15. sodio. El colorante obtenido de la fórmula



- es aislado por succión, lavado con una pequeña can-
 tidad de solución de sal común, y secado en el vacío
 a una temperatura inferior a 40°C. Se obtienen apro-
 ximadamente 8,5 g del colorante en forma de agujas
 de color verde azulado.
- 20.

El colorante tiñe algodón, según los pro-

321234

- 111 -



cedimientos usuales para colorantes reactivos en matices intensos verdes azulados, bien resistentes a la mojadura y a la luz.

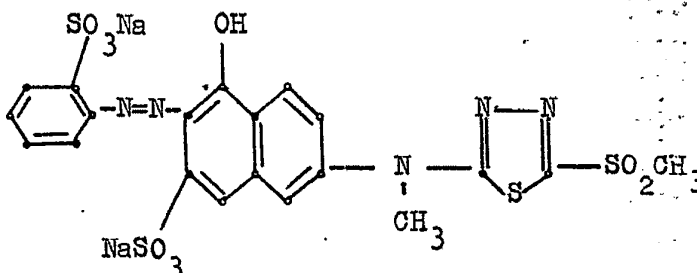
5. El ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino-antraquinon-2,5,8-trisulfónico utilizado como material de partida, fué obtenido como sigue: 31,2 g de p-fenilendiamina son introducidas, bajo nitrógeno, en una solución de 62 g de 1-amino-4-bromo-antraquinon-2,5,8-trisulfonato de sodio y 12 g de sosa y, bajo
10. adición de una pasta de CuCl, son agitados a 40°C, hasta que ya no puede comprobarse la existencia de ácido bromo-amínico disulfonado. Ahora se mezcla la solución con ácido clorhídrico diluído; el colorante que se precipita, es aislado por succión, lavado
15. con ácido clorhídrico diluído y es mezclado, en 300 ml de agua, con tal cantidad de una solución diluída de hidróxido de sodio que se produce justamente la disolución y que el colorante se precipita en caliente como sal sódica; el producto entonces es lavado y secado.
- 20.

Ejemplo 326.

25. 25,4 g de ácido n-metilamino-5-hidroxi-naf-talino-7-sulfónico son disueltos, en condición neutra, en 150 ml de agua. Se agrega la cantidad 26,6 g de 2,5-bis-metil-tiodiazol-1,3,4 (P.f. = 171-173°C; preparado por oxidación de 2,5-bis-metiltio-tiodiazol-1,3,4 con ácido perfórmico o peracético), empastado con un agente humectante y agua, y se agita a 50°C. Se neutraliza el ácido sulfínico disociado con una
30. solución de sosa, de modo que el valor pH llegue a



- ser de 5-6. Una vez terminada la reacción, el producto intermedio precipitado es aislado por succión, agitado en 150 ml de agua y mezclado con 17,3 g de ácido 1-amino-benzol-2-sulfónico diazotado. La solución roja es neutralizada hasta un pH de 6 y el colorante anaranjado precipitado de la fórmula
- 5.



es aislado por succión y secado a 50°C en el vacío. El mismo tinte tiñe algodón en matices anaranjados de excelente resistencia a la mojadura.

10. Colorantes de propiedades similares son obtenidos por la metodología arriba indicada a partir de los siguientes componentes diazoico y de copulación:

Ejemplo Nº	componente diazoico	componente de copulación	matiz
327	ácido 1-amino-benzol 2-sulfónico	ácido 2-amino-5-hi- droxinaftalino-7- sulfónico	anaranjado
328	ácido 1-amino-4-meto- xi-benzol-2-sulfónico	"	rojo ana- ranjado

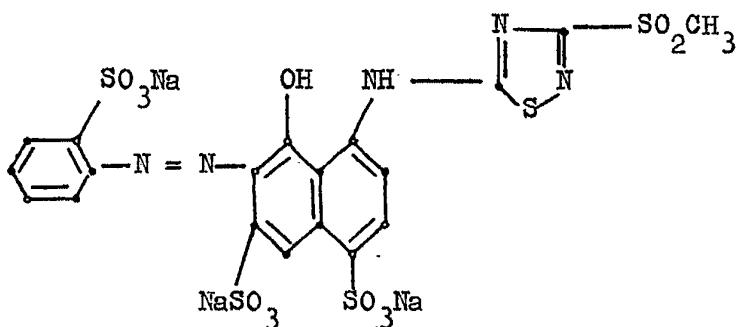
Ejemplo 329.

321234



- 113 -

- 31,9 g de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-4,6-disulfónico se disuelven, en condición neutra, en 150 ml de agua. A 20° se agrega la cantidad de 29 g de 3,5-bis-metilsulfonil-tiodiazol-1,2,4 (P.f. = 140-141,5°C; preparado por oxidación de 3,5-bis-metil-tio-tiodiazol-1,2,4 con ácido perfórmico o peracético), empastado con un agente humectante y agua. Bajo agitación se neutraliza el ácido metilsulfónico liberado con una solución de sosa hasta un pH de 5-6. Una vez terminada la reacción, el producto intermedio es aislado por succión suspendido en 100 ml de agua y mezclado con 17,3 g de ácido 1-amino-benzol-2-sulfónico. La copulación es efectuada a un pH de 6,5 y el producto de copulación es liberado con un 15% de cloruro de sodio. El colorante rojo tirante al azul de la fórmula



es aislado por succión y secado a 50°C en el vacío. El colorante tinte algodón en un matiz rojo de buenas propiedades de resistencia.

20. Según la metodología precedente, colorantes con propiedades similares son obtenidos con los si-

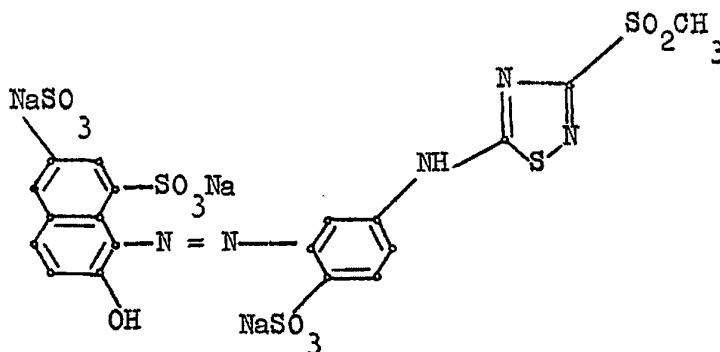


güientes componentes diazoicos y de copulación:

Ejemplo Nº	componente diazoico	componente de copulación	matiz
330	ácido 1-amino-benzol- 2-sulfónico	ácido 1-amino-8- hidroxinaftalino- 3,6-disulfónico	rojo con tonalidad azul
331	"	ácido 2-amino-5- hidroxinaftalino 7-sulfónico	anaranjado
332	"	ácido 2-metilami- no-5-hidroxinaf- talino-7-sulfónico	"

Ejemplo 333.

5. 50,3 g del colorante obtenido por copula-
ción del ácido 1-acetilamino-3-amino-benzol-4-sulfó-
nico con el ácido 2-hidroxinaftalino-6,8-disulfónico
y por saponificación, se disuelven en 160 ml de agua
en condición neutra. Se agrega la cantidad de 25,6 g de
3,5-bis-metilsulfonil-tiodiazol-1,2,4- empastado con
un agente humectante y agua. Se agita la mezcla a 55-
60°C a un pH de 5-6 hasta que, para la neutralización
10. del ácido metilsulfínico disociado, deja de consumir-
se solución de sosa. El colorante anaranjado de la
fórmula



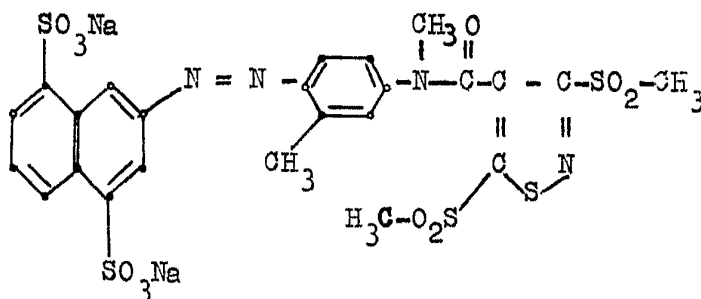
321234



es aislado por succión y secado a 40°C en el vacío.

Ejemplo 334.

- 46 partes de colorante monoazoico obtenido por copulación del ácido 2-aminonaftalino-4,8-di-sulfónico con 3-metilamino-toluol, se disuelven en
5. 300 partes de agua de 50°C a un pH de 7-8 y, en presencia de acetato de sodio o de carbonato de calcio en exceso, se mezclan a 35-40°C con porciones de en total 31 partes de cloruro de ácido 3,5-di-(metil-sulfonil)-1,2-isotiazol-4-carboxílico y se agita la
10. mezcla a dicha temperatura, hasta que una prueba tomada, al ser acidulada, deje de mostrar un cambio de color. El colorante formado de la fórmula



15. es liberado con sal, aislado por succión, lavado y secado.

- Se impregna un tejido de algodón con una solución de 20-25°C, que por litro de baño contiene 20 g del colorante arriba descrito y 0,5 g de un agente humectante no ionógeno (por ejemplo: un alcohol oleílico polioxetilado), así como 150 g de
20. úrea y 15 g de bicarbonato de sodio. Subsiguiente-



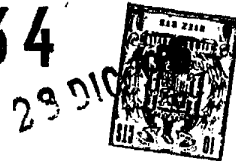
- mente se exprime el tejido entre dos cilindros de goma hasta un contenido de aproximadamente un contenido de humedad de aproximadamente un 100%. Después de un secamiento intermedio a 50-60°C, se calienta durante 10 minutos a 140°C y se enjuaga la teñidura así obtenida detenidamente con agua caliente y se la trata durante 20 minutos a la temperatura de ebullición que por litro contiene 5 g de jabón de Marsella y 2 g de sosa. Después del enjuague y del secamiento, se obtiene una teñidura intensa amarilla tirante al rojo de buena resistencia a la mojadura, frotsamiento y a la luz.

N O T A

- 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 una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 28 de diciembre de 1964, número: F 44.827 IVc/22a, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 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 PRODUCCION DE COLORANTES REACTIVOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento para la producción de colorantes reactivos, caracterizado porque coloran-

321234

- 117 -



- tes o productos previos de colorantes que contienen grupos amino o amido y que contienen vinculado con el nitrógeno de amina, respectivamente amida, un átomo de hidrógeno capaz de reaccionar, se hacen reaccionar con compuestos de la fórmula:
- 5.



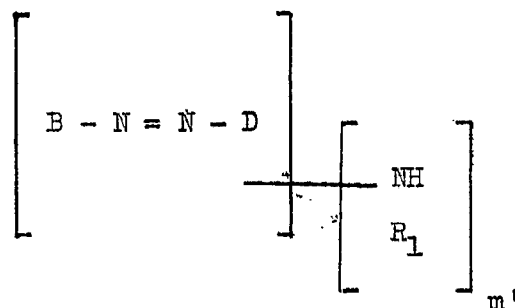
- en la cual A representa un anillo heterocíclico de cinco miembros que contiene, por lo menos, un sustituyente reactivo sulfonilo ligado a un átomo de carbono del anillo heterocíclico, e Y significa un resto aniónicamente dissociable, y en el caso de partirse de productos previos de colorantes, éstos se transforman de una manera apropiada en los deseados colorantes finales.
- 10.

- 2ª.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque como compuestos de la fórmula A ————— Y se emplean:
15. cloruro 2-metilsulfonil-1-metil-imidazol-5-carboxílico; cloruro 2-metilsulfonil-1-fenil imidazol-5-carboxílico; 2-metilsulfonil-4-fenil-5-aminotiazol;
20. cloruro 4- \int 2',5'-bis-metilsulfonil-4'-metil-4'H-imidazolil-(4') \int -benzoílico; cloruro 4- \int 1'-metil-3-metilsulfonil-1'H-1',2',4'-triazolil-(5') \int -benzoílico; cloruro 4- \int 3'-metilsulfonil-5'-fenil-4'H-triazol-1',2',4'-ilo(4') \int -benzoílico, cloruro
25. 4- \int 3',5'-bis-metilsulfonil-4'H-triazol-1',2',4'-ilo-(4') \int -benzoílico; 3,5-bis-metilsulfonil-1,2,4-tiodiazol; 2,5-bis-metilsulfonil-1,3,4-tiodiazol;



- 2-metilsulfonil-5-amino-1,3,4-tiodiazol; 1-metil-2-metilsulfonil-5-amino-imidazol; cloruro $\left[\begin{array}{c} 1\text{-etil-} \\ 4\text{-metil-2-metilsulfonil-imidazolil-5-(5)-} \\ 7\text{-acetílico;} \end{array} \right]$ cloruro 1,4-dimetil-2-etilsulfonil-imidazol-5-carboxílico; 3-metilsulfonil-5-cloro-1,2,4-tiodiazol; cloruro S- $\left[\begin{array}{c} 5\text{-metilsulfonil-1,2,4-tiodiazolil-(3)-} \\ 7\text{-mercapto acetílico;} \end{array} \right]$ cloruro 3-hidroxi-5-metilsulfonil-isotiazol-4-carboxílico; cloruro 2-metil-5-metilsulfonil-isotiazolin-3-ona-4-carboxílico o cloruro 4-metil-2-metilsulfonil-tiazol-5-carboxílico.

- 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como colorantes que contienen grupos amino o amido, se emplean colorantes aminoazoicos de fórmula general:



- en la cual representan B y D restos aromáticos carbocíclicos o heterocíclicos, B particularmente el resto de un componente diazoico carbocíclico de la serie de benzol o naftalina y D particularmente el resto de un componente de copulación enólico o fenólico, pudiendo B y D conte-

321234

28 n

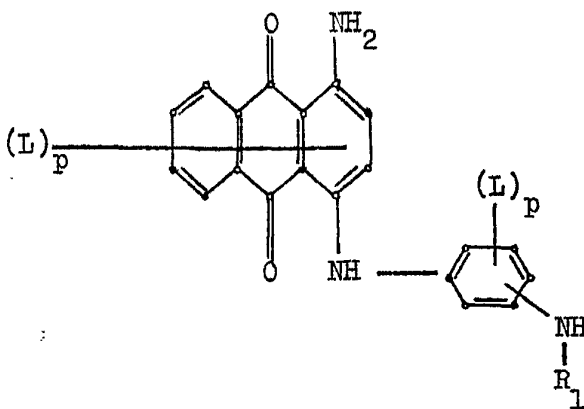


- 119 -

ner por lo demás cualesquiera substituyentes ulteriores, entre ellos también grupos azoicos, R_1 un substituyente o preferiblemente hidrógeno y m' un número entero, preferiblemente el número 1 ó 2.

5.

4^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque como colorantes que contienen grupos amino o amido se emplean colorantes de amino-antraquinona de fórmula general:

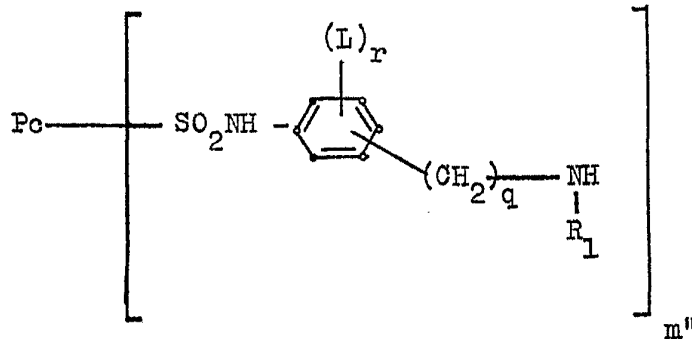


10.

en la cual significa L hidrógeno o un substituyente, entre éstos particularmente un grupo ácido sulfónico, p el número 1, 2 ó 3 y R_1 un substituyente o preferiblemente hidrógeno.

15.

5^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque como colorantes que contienen grupos amino o amido se emplean colorantes azaporfínicos de fórmula general:



- en la cual representan Pc el resto de una ftalocianina, particularmente de una Cu o Ni-ftalocianina o de una tetrafenil-Cu o Ni-ftalocianina, L hidrógeno o un sustituyente, entre éstos particularmente un grupo ácido sulfónico, r el número 1 ó 2, q el número 0, 1 ó 2 y R₁ un sustituyente o preferiblemente hidrógeno y m'' un número de 0,5 a 4 y los colorantes así obtenidos se someten a una sulfonación.
- 5.
10. 6^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque como productos intermedios se emplean aquellos componentes diazoicos o componentes de copulación que en un radical amino o amida, capaz de reaccionar, se hayan condensado con
15. un compuesto de fórmula A—Y y estos productos intermedios se transforman por diazotación y/o copulación en colorantes azoicos.
20. 7^a.- Procedimiento, según la reivindicación 2^a, caracterizado porque un compuesto A — NH₂ en que A tiene el significado indicado en la reivindicación 1^a, es diazotado y reunido

321234

- 121 -



con un componente de copulación F_1 , siendo F_1 la parte restante de un colorante azoico.

5. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque después de la condensación, los colorantes obtenidos son sometidos a reacciones de transformación, particularmente a reacciones de metalización, acilación, reducción y/o sulfonación.

10. 9ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque se sintetizan tales colorantes azoicos, respectivamente por aplicarse tales componentes de partida que contienen uno o varios grupos ácido sulfónico.

15. 10ª.- Procedimiento, según reivindicación 6ª, caracterizado porque los productos obtenidos son transformados en colorantes azoicos por diazotación y/o copulación.

20. 11ª.- "Procedimiento para la producción de colorantes reactivos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de ciento veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 DIC. 1937

FARBENFABRIKEN BAYER A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO