

Clarke, Modet & Cia

Agencia General de Patentes y Marcas

Alcalá, núm. 59 --:-- Teléf. 225 24 22
Madrid (14) España



330840

1er. CERTIFICADO DE ADICIÓN

=====
Case 2196

17/BS
=====

Memoria Descriptiva

sobre

" Mejoras introducidas en el objeto de la
Patente principal Nº 299.620, concedida el 25
de Septiembre de 1964, por: "PROCEDIMIENTO PARA
LA OBTENCION DE COLORANTES REACTIVOS".

.=.=.=.=.=..

Solicitante: SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

.=.=.=.=..



E.P.B.

1er. CERTIFICADO DE ADICION

Case 2196. 17/BS.

Memoria Descriptiva

sobre

"Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº. 299.620, con cédida el 25 de Septiembre de 1964, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES REACTIVOS".

==.==.==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

==.==.==.==.==.==.==.==.==

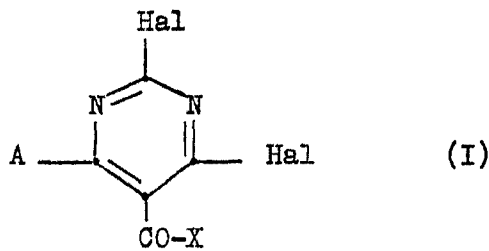
El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de colorantes reactivos que se caracteriza porque un colorante que contiene por lo menos un grupo amínico acilable en la molécula, o un compuesto orgánico que lo haga apto para la formación de coloran

5.



te, que contenga por lo menos un grupo amínico acilable en la molécula, se acila con un haluro del ácido 2,4-dihalógenopirimidin-5-carboxílico de fórmula

5.



10.

en la cual Hal significa cloro o bromo

X cloro o bromo

y A mono- ó dicloro-metilo

y los productos obtenidos, cuando son aptos para la formación de colorante, mediante acoplamiento azoico

15.

o condensación, se transforman en colorantes.

Los materiales de partida pueden pertenecer a las más distintas clases de colorantes, por ejemplo a aquellas de los colorantes de mono, dis o poliazó, antraquinona, dioxacina, nitro, formazan o ftalocianina.

20.

Los colorantes azoicos pueden ser libres de metal y metalizables, por ejemplo, cromizables o cuprizables, metalosos o también no metalizables. Como colorantes azoicos metalosos entran especialmente en consideración los colorantes complejos de 1:1-cobre o níquel ó de 1:2-cromo ó cobalto.

25.

Los colorantes ftalocianínicos empleados pueden contener los metales usuales como átomos centrales, por ejemplo cobre, cobalto o níquel.

Preferentemente se parte de colorantes que por lo menos contengan uno y, en general, no más de 2 - 3

30.

grupos formadores de sal que los hagan solubles en agua.



Los grupos más importantes de esta clase son los grupos del ácido sulfónico, carboxilo, éster del ácido sulfúrico y los grupos de sulfonamida acilados. Estos están, en la mayoría de los casos, ligados con la molécula básica del colorante o con un resto de hidrocarburo ligado con ella.

- Además contienen los colorantes obtenidos uno, y en caso dado también varios, grupos amínicos acilables, por lo general, sin embargo, no más de dos.
10. Estos grupos amínicos pueden estar sin sustituir o monosustituídos por un grupo de alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo o halógenoalquilo, conteniendo el grupo alquílico preferentemente de 1 hasta 4 átomos de carbono. Estos grupos amínicos acilables se pueden encontrar en cualquier lugar de la molécula del colorante, en los colorantes azoicos, por ejemplo, en el componente diazoico, en el componente de copulación ó, en el caso de los colorantes diazoicos, en el componente central. En los colorantes antraquinónicos y ftalocianínicos pueden, sin embargo, estar ligados directamente al armazón de la molécula del colorante, es decir, al núcleo antraquinónico o a los núcleos bencénicos de la molécula ftalocianínica. Preferentemente se encuentra el grupo amínico acilable, sin embargo,
25. en un sustituyente de estas moléculas básicas, en las ftalocianinas por ejemplo en un resto alifático o aromático que, a través de un grupo sulfonamídico, está ligado a un núcleo bencénico de la molécula ftalocianínica, en los colorantes antraquinónicos por ejemplo a
30. un resto fenílico, fenilaminofenílico, difenílico o

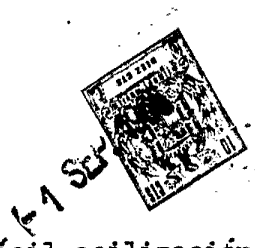


feniltiofenílico.

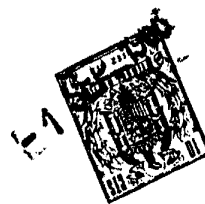
- Derivados antraquinónicos especialmente adecudos son las 1,4-diamino-antraquinonas en las cuales por lo menos un grupo amínico está sustituido por uno de los restos antes mencionados. Las antraquinonas pueden contener, en el núcleo, ulteriores sustituyentes, por ejemplo átomos de halógeno o grupos de hidroxil, alquilo o arilosulfónico, hidroxifenilo, alcóxifenilo o feniloxi, igualmente los colorantes de las otras clases utilizados. Así se pueden emplear por ejemplo los grupos de colorantes mencionados en la patente suiza 359 228 en las páginas 1 hasta 6 y los colorantes azoicos, antraquinónicos y ftalocianínicos que contienen grupos amínicos mencionados en la patente francesa 1.247.660, así como los componentes para la obtención de estos colorantes.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como derivados pirimidínicos de la fórmula (I) entran preferentemente en consideración el cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometil-pirimidin-5-carboxílico, el cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-diclorometilpirimidin-5-carboxílico, o sus mezclas.
- 20.

- Los compuestos de fórmula (I) se pueden condensar con un colorante que contenga un grupo amínico acilable, pero también con un componente que sirva para la síntesis de un colorante de estos. En el segundo de los casos se termina la formación del colorante en la forma usual, por ejemplo mediante condensación o en los colorantes azoicos por copulación. Aquí se puede proceder por ejemplo condensando un compuesto que contiene por lo menos un grupo amínico fácilmente acilable
- 25.
- 30.

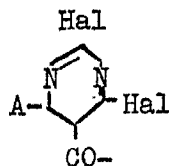


- y además un grupo amínico de difícil acilización pero diazoable, con un compuesto de la fórmula (I) diazotando el producto intermedio y copulando el compuesto diazoico con un componente de copulación a un colorante soluble en agua. Si se emplean diaminas que llevan dos grupos amínicos igualmente reactivos, tal como por ejemplo el 1,3- ó 1,4- diamino-benceno, entonces se trabaja convenientemente en un medio de reacción en el cual sea soluble la diamina, mientras que el producto de monocondensación sea de difícil solubilidad hasta insoluble, de manera que éste se separe inmediatamente después de su formación y de esta manera se excluya de una ulterior acilación. Como componentes de copulación entran por ejemplo en consideración los compuestos hidroxifenólicos, tal como los bencenos-mono- y dihidroxifenólicos, las naftalinas mono- y dihidroxifenólicas, que en caso dado pueden llevar ulteriores sustituyentes, por ejemplo grupos de amino, acilamino, alquilo, alcoxi, átomos de halógeno y, en el caso de los derivados naftalínicos, especialmente grupos del ácido sulfónico; los compuestos hidroxifenólicos, tales como pirazolonas, los derivados acilacetilamínicos, preferentemente 1-arilo-3-metilo- ó -carboxi-5-pirazolonas, aceto-acetilamino y benzoilacetilaminobencenos y -naftalinas, que llevan sustituyentes tales como grupos de alquilo y alcoxi, átomos de halógeno y preferentemente grupos de ácido sulfónico, así como ácido barbitúrico; además los compuestos que con las sales diazónicas pueden reaccionar dos veces bajo formación de colorantes formazánicos, tal como ciclohexanona, ácido lavulínico, derivados
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- del ácido malónico, ácido cianacético, acetilo-ó carboxi-metilosulfenil-benceno ó -naftalina y sus ácidos sulfónicos; los compuestos amínicos, tales como los aminobencenos copuladores en la posición para hacia el grupo amínico, preferentemente bencenos N,N-dialquílicos, en caso dado sustituidos, aminonaftalinas copuladoras en posición ortho hacia el grupo amínico, en caso dado monoalquilizadas ó monoarilizadas, que pueden llevar ulteriores sustituyentes, por ejemplo grupos hidroxí y/o grupos de ácido sulfónico, 5-aminopirazoles, etc.

- 5.
10. Por otra parte, los compuestos con por lo menos un grupo amínico acilable y un átomo de carbono copulable, por ejemplo los compuestos de aminohidróxido, (Amino-hidroxi-bencenos y naftalinas, así como sus ácidos sulfónicos), los compuestos amino-enólicos (aminoarilopirazolonas, aminoacilacetilamino-bencenos y -naftalinas y sus ácidos sulfónicos) así como los compuestos que están capacitados para reaccionar dos veces con las sales diazónicas, bajo formación de colorantes formazánicos (amino-ciclohexanona, 1-amino-3- ó -4-carboximetilsulfonil- ó -3- ó -4-acetil-metilsulfonil-benceno ó naftalinas), se pueden condensar con un compuesto de la fórmula (I) a un producto intermedio utilizable como componente de copulación. Naturalmente se puede copular también el compuesto diazónico de un componente diazoico, que contiene el resto de fórmula
- 15.
- 20.
- 25.



(II)



con un componente de copulación que asimismo contenga un resto de fórmula (II).

Como compuestos orgánicos que pueden servir para la síntesis de los colorantes reactivos solubles

5. en agua entran por ejemplo en consideración: el 1,3- y 1,4-diaminobenceno, el ácido 1,3- y 1,4-diaminobenceno sulfónico y carboxílico, el ácido 4,4'-diamino-1,1'-difenil-3-sulfónico, las 1-(3'- y 4'-amino)-fenil-3-metil-5-pirazolonas, las amino-hidroxi-naftalinas y preferentemente sus ácidos sulfónicos, por ejemplo el ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico, el ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico, el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-4,6-disulfónico, el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico.

15. Los compuestos monoacilamino-monoamínicos, obtenidos por la monocondensación de diaminas con un halogenuro del ácido 2,4-dihalógenopirimidin-5-carboxílico de la fórmula (I), pueden transformarse también en colorantes por ulterior condensación, por ejemplo con un aldehído, bajo formación de una base de Schiff, ó con un haluro del ácido de un colorante, preferentemente un cloruro del ácido carboxílico o cloruro del ácido sulfónico (cloruro del ácido cobre-ftalocianinpolisulfónico). Por otra parte se pueden condensar los compuestos cetometilénicos, tales como las pirazolonas, los cuerpos acilacetilamínicos, que llevan un grupo 2,4-dihalogenopirimidil-5-carbonilamínico, con un aldehído, preferentemente un N,N-dialquilamino-benzaldehído, en caso dado sustituido, a colorantes estirílicos.

30. La condensación se efectúa preferentemente en la



- solución acuosa de las sales alcalinas de colorantes, que contienen grupos de ácido sulfónico, mediante adición de los cloruros del ácido 2,4-dihalógenopirimidina-5-carboxílico. Por cada molécula de un grupo amínico a condensar se emplea aproximadamente 1 molécula del compuesto de la fórmula (I). Se condensa a temperatura relativamente bajas, por ejemplo entre 0° y 50°, preferentemente entre 0° y 25°, bajo adición de compuestos que puedan neutralizar los ácidos minerales.
- 5.
10. Compuestos adecuados de esta clase son por ejemplo el hidróxido sódico, el carbonato sódico, el bicarbonato sódico, el acetato sódico, así como los correspondientes compuestos potásicos.

- La condensación en medio acuoso-orgánico o acuoso se efectúa bajo reacción ligeramente alcalina, neutra hasta ligeramente ácida, preferentemente, sin embargo dentro del margen pH de 7 hasta 3. La temperatura de reacción se adaptará a la capacidad de reacción de los distintos productos de partida. Para la neutralización del hidrógeno halogenado equivalente, que se forma, se le agrega a la solución o suspensión de reacción, bien al principio, un medio ceptor de ácido, por ejemplo acetato sódico, o durante la reacción se agrega en pequeñas porciones carbonato ó bicarbonato sódico o potásico en forma sólida, pulverizada o como solución acuosa concentrada. Como medios de neutralización son sin embargo, también adecuadas, las soluciones acuosas de hidróxido sódico ó potásico. La adición de pequeñas cantidades de un medio humectador o emulsificador a la solución de reacción o suspensión, puede acele
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



rar la reacción. Si se trabaja en medio puramente orgánico, entonces es ventajoso agregar a la mezcla de reacción, como medio aceptor de ácido una amina terciaria, tal como por ejemplo dimetilo- ó dietilo-aminobenceno, piridina o una mezcla de bases piridínicas.

5. Para la condensación se puede emplear el haluro de ácido, utilizado como tal, en forma concentrada. Sin embargo, es más ventajoso disolver o suspender el haluro de ácido en dos hasta cinco veces su cantidad de dioxano, benceno, clorobenceno, benceno metílico, benceno dimetílico o acetona y gotear esta solución o suspensión en la suspensión o solución del colorante que lleva el grupo amínico en presencia de un agente aceptor de ácido. Los colorantes obtenidos se liberan en la forma usual, por ejemplo mediante precipitación en forma de sal, de su solución acuosa y se secan cuidadosamente.

10. Como los nuevos colorantes son altamente reactivos es conveniente agregarles sales ó mezclas de tampón, que sean capaces de mantener el valor pH en las proximidades del punto neutro, por ejemplo una mezcla de tampón de fosfato, para aumentar su duración durante el almacenamiento, como polvo seco o en las soluciones o pastas de estampación.

15. Los nuevos colorantes reactivos que llevan dos o más grupos que los hacen solubles en agua, preferentemente grupos de ácido sulfónico, poseen buena solubilidad en agua, buena compatibilidad con las sales

20. 25. 30.



5. y aguas duras, buena reacción con fibras vegetales, fibras animales y de poliamida sintética; reservan las fibras de acetato, triacetato, poliéster nitrilo poliacrílico, cloruro polivinílico y polialquile no. Gracias a su buena solubilidad en agua se puede retirar fácilmente por lavado la parte de colorante sin fijar de las estampaciones ó teñidos sobre fibras de celulosa.

10. Los colorantes reactivos, que sólo llevan 1 hasta 2 grupos que los hacen solubles en agua, preferentemente grupos de ácido sulfónico, resultan muy adecuados para el así llamado procedimiento de extracción para fibras de celulosa y para el teñido ácido de lana, seda y fibras de poliamida sintéticas.

15. En comparación con los colorantes de las patentes francesas 1 247 660 y 1.266.733, obtenidos de un colorante con un grupo amínico acilable y de cloruro del ácido 2,6-dihalógenopirimidin-4-carboxílico, tienen los nuevos colorantes la ventaja de que se pueden fijar en frío, es decir, que ya en frío se unen químicamente con la fibra y porque dan teñidos sólidos al calor.

20. Los colorantes reactivos según la presente invención, son adecuados para el teñido de cuero, para el teñido, impregnado y estampado de fibras de origen animal, por ejemplo lana, seda, de fibras de poliamida sintética, por ejemplo nylón, de fibras de celulosa, por ejemplo algodón, lino y de fibras de celulosa regenerada, por ejemplo rayón de viscosa, rayón de cobre, celulosa, así como de mezclas

25.

30.



- y/o cuerpos de estas fibras. Las condiciones de aplicación óptimas son distintas según la clase de la fibra y de los colorantes que se aplican. Las fibras animales y las fibras de poliamida sintética se teñirán y estamparán y fijarán preferentemente en un medio ácido, neutro o ligeramente alcalino, por ejemplo en presencia de ácido acético, ácido fórmico, ácido sulfúrico, sulfato amónico, metafosfato sódico, etc. También se puede teñir ácido acético hasta neutro en presencia de agentes igualadores, por ejemplo, aminas grasas polioxietiladas o mezclas de las mismas con ésteres alquilopoliglicólicos y al final del teñido amortiguar el baño mediante adición de reducidas cantidades de un medio de reacción alcalina, por ejemplo amoníaco, bicarbonato sódico, sosa, etc., o compuestos que bajo el calor reaccionen alcalinamente, por ejemplo tetramina hexametilénica, úrea, hasta que la reacción sea neutra o ligeramente alcalina, Seguidamente se enjuaga a fondo y en caso dado se acidifica con algo de ácido acético. Los teñidos sobre lana y fibras de poliamida sintética muestran buen solidez a la luz y destacada solidez al sudor, al lavado, al agua de mar, al bateado y a la limpieza en seco y en parte buena capacidad de igualación.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

El teñido, impregnado y estampado, así como en fijado de los colorantes sobre fibras de celulosa, se efectúa ventajosamente en medio alcalino, por ejemplo en presencia de bicarbonato sódico, carbonato sódico, sosa caústica, potasa caústica, metasilicato

30.



- sódico, borato sódico, fosfato trisódico, amoníaco, etc. Para evitar fenómenos de reducción se agregan al teñir, impregnar o estampar la fibras, frecuentemente y con ventaja, medios de oxidación suaves, tal como
5. por ejemplo sódio ácido 1-nitrobenceno-3-sulfónico. La fijación de los colorantes sobre las fibras de celulosa se efectúa ya en frío, es decir, a temperatura ambiente o a temperatura moderadamente aumentada, por ejemplo a 20-40°C.
10. Los teñidos y las estampaciones sobre fibras de celulosa se destacan especialmente por sus excelentes solideces al mojado (al lavado, al sudor, al agua, al agua de mar, al frote, al alcali, al sobreteñido ácido acético y solidez a la limpieza en seco) así como
15. por su resistencia contra las influencias hidrolíticas alcalinas. Esto está motivado por la formación de una unión química estable entre la molécula del colorante y la molécula de la celulosa. Frecuentemente en especial en las impregnaciones y estampados, no participa
20. toda la cantidad de colorante en la reacción química con la fibra. La parte del colorante no reaccionado se retira de la fibra en estos casos mediante operaciones adecuadas, tales como saponificado y/o enjuagado, en caso dado bajo empleo de temperaturas más elevadas,
25. empleándose también detergentes sintéticos, tal como por ejemplo sulfonatos alquilarílicos, tales como benzenosulfonato dodecílico sódico, sulfatos alquílicos, tales como sulfato laurílico sódico y en caso dado ésteres poliglicólicos de alquilo así como alquilofenilo y
30. dialquielofenilo, en caso dado sulfatados o carboximeu



tilados, tal como sulfato del éter laurilopoliglicólico de sodio y oxiacetato del éter lauril-poliglicólico sódico.

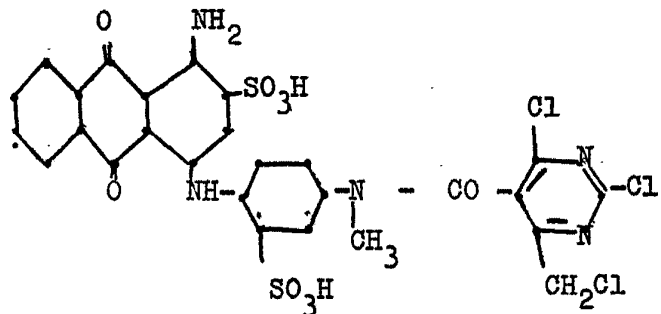
5. En los ejemplos a continuación significan las partes, partes en peso; los porcentajes, porcentajes en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.

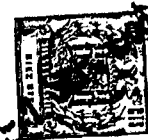
10. EJEMPLO 1.- A una mezcla de 700 partes de agua y 50,3 partes de ácido 1-amino-4-(4'-metilamino)-fenilamino-antraquinona-2,2'-disulfónico se agrega la cantidad de solución de hidróxido sódico necesaria para disolver el colorante. La solución de colorante, con un pH de 7, se enfría a 5-10°. En el transcurso de 45 minutos se gotean 26,5 partes de cloruro del ácido

15. 2,4-dicloro-6-clorometil-pirimidina-5-carboxílico y simultáneamente tanta solución de carbonato sódico diluída de manera que el pH de la mezcla de reacción se mantenga continuamente en aproximadamente 6. Terminada la reacción se ajusta el pH con solución de carbonato

20. sódico a 7 y se agregan 120 partes de cloruro potásico. De esta manera, se precipita el colorante reactivo que se ha formado. Este se filtra, se lava con solución de cloruro potásico y se seca en vacío.

25. El colorante obtenido tiene probablemente la formula





- Un tejido de algodón se impregna a temperatura ambiente con una solución recién preparada que contiene 15 g/l del colorante arriba descrito y 2,5 ml/l de solución de hidróxido sódico al 30%, se exprime hasta un aumento del peso en seco del 80% y, para evitar que se seque, se envuelve en un folio de plástico, por ejemplo de polietileno. Después de mantener durante 5 minutos a 25° se enjuaga el tejido con agua fría y después con agua caliente, se saponifica durante 10 minutos con una solución de jabón al 0,3% en agua destilada, se vuelve a enjuagar y se seca. El teñido azul, tirando a rojo, es muy sólido a la luz y al mojado, especialmente sólido al lavado, al hervor con sosa, al vapor de ácido, al sobreteñido (ácido acético), al frote y a la limpieza en seco. Además el teñido es sólido contra un ligero tratamiento de hipoclorito y contra los aprestos antiarrugables.
- 5.
- 10.
- 15.

- Sustituyendo la solución de hidróxido sódico empleada como fijador, por 5 g/l de carbonato sódico, se puede efectuar la fijación en 20 minutos a 25° C o en sólo un minuto a 90°.
- 20.

- EJEMPLO 2 .- En 700 partes de agua se agitan 56,9 partes de la mezcla técnica de ácido 1-amino-4-(4'-amino), fenilaminoantraquinona-2,5,3'- y -2,8,3'-trisulfónico con la cantidad de solución de hidróxido sódico necesaria para la solución. Ahora se gotean en el plazo de 30 minutos, a 10-15°, 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometil-pirimidina-5-carboxílico y esparciendo simultáneamente 8 partes de carbonato sódico se mantiene el valor pH de la solución
- 25.
- 30.



- de reacción entre 4 y 7. Cuando una prueba de la mezcla de reacción, comprobada cromatográficamente, no muestra ya ningún material de partida, se neutraliza con carbonato sódico y se introducen 90 partes de cloruro sódico.
5. Se agita aún durante 2 horas, el colorante se filtra en vacío y cuidadosamente se le seca en vacío. El polvo azul oscuro obtenido se disuelve en agua con color azul tirando a verde. Sobre fibra de celulosa, tal como algodón, algodón mercerizado, celulosa, se obtienen estampaciones y teñidos sólidos. La fijación se efectúa rápidamente y en frío como en el Ejemplo 1 o también vaporizando brevemente a 102-104°.
- 10.

Un tejido de algodón mercerizado se estampa con una pasta de estampación de la siguiente composición:

15. 30 partes de colorante antes indicado
 100 partes de úrea.
 400 partes de agua
 450 partes de espesamiento de alginato sódico
 al 4%
20. 10 partes de sodio ácido 1-nitrobenceno-3-sulfónico
 fonico
 10 partes de bicarbonato sódico
-
- 1.000 partes

25. La estampación se seca y se fija vaporizando durante un minuto a 102-104°. Seguidamente se enjuaga en la forma usual con agua fría y después con agua caliente, en caso dado se saponifica hirviendo y nuevamente se enjuaga en caliente y en frío. Después de secar
30. se obtiene una estampación azul tirando a verde que mues-



- tra destacadas solideces al mojado y buena aptitud para el aprestado antiarrugable. Un colorante similar - de solubilidad algo más difícil - se obtiene si, en lugar de 56,9 partes de la mezcla técnica de ácido 1-amino-4-(4'-amino)-fenilaminoantraquinona-2,5-3'- y -2,8, 3'-trisulfónico, se emplean 49 partes de ácido 1-amino-4-(4'-amino)-fenilaminoantraquinona-2,3' -disulfónico y por lo demás se procede igual.

10. Sustituyendo las 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometil-pirimidina-5-carboxílico por 30 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-diclorometilopirimidina-5-carboxílico se obtienen mezclas de colorantes con los que se pueden obtener teñidos y estampaciones azules tirando a verde, sólidas a la luz y al mojado.

15. EJEMPLO 3.- A una solución de 56,5 partes de potasio ácido 1-amino-4-(3'-amino)-fenil-amino-antraquinona-2,4'-disulfónico en 800 partes de agua de 10-15° se gotean en el transcurso de 2 horas 26,5 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometil-pirimidina-5-carboxílico y goteando simultáneamente solución de carbonato sódico diluido se mantiene el valor pH de la mezcla entre 5 y 7. Terminada la reacción se neutraliza la mezcla y se agregan 80 partes de cloruro potásico. El colorante así precipitado se filtra y se seca en vacío. Se obtiene un polvo azul oscuro que en agua se disuelve con color azul brillante.

20. EJEMPLO 4.- En 600 partes de agua se disuelven 58,3 partes de ácido 1-amino-4-(3'-amino-4'-metilo)-fenilaminoantraquinona-2,6,6'-trisulfónico bajo
- 25.
- 30.



- adición de tanta solución de hidróxido sódico diluída, de manera que el valor pH ascienda a 5 - 6. Se enfría a 5 - 15° y lentamente se vierte una solución de 26,5 partes de cloruro del ácido 2,4-diclorometilpirimidina-5-carboxílico en 30 partes de acetona. El valor pH de la mezcla se mantiene mediante introducción de carbonato sódico en aproximadamente 6. Terminada la reacción se neutraliza con carbonato sódico y se agregan 150 partes de cloruro de sodio. El colorante precipitado se filtra, se lava con solución de cloruro de sodio, se seca en vacío y se moltura. El colorante es un polvo azul que se disuelve en agua con color azul y tiñe las fibras de celulosa en brillantes tonalidades azules de destacadas solidez a la luz y al mojado. La fijación sobre la fibra se efectúa ya en frío en medio ligeramente alcalino.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se impregna un tejido de algodón a 20-25° con una solución al 2% del colorante antes citado, se exprime a un aumento del peso en seco de 70-80 % y se seca. Para la fijación se pasa el tejido durante 20-30 minutos a través de una solución de 25° de calor de 300 g/l de sulfato sódico calcinado y 5 g/l de carbonato sódico calcinado. Seguidamente se enjuaga el tejido fijado en frío y caliente, se saponifica con una solución de jabón al 0,3% durante 10 minutos hirviendo, se vuelve a enjuagar y se seca. Se obtiene un brillante teñido azul con destacada solidez a la luz y al mojado.
- 20.
- 25.

- EjemPlo 5. - En 800 partes de agua de 10° se disuelven 71 partes de sodio ácido 1-amino-4-[4'-(4"
- 30.



- aminofenilo)-fenilamino] -antraquinona-2,7,3" -trisul-
fónico y en el transcurso de 1/2 se gotean 26,5 par-
tes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpiri-
midina-5-carboxílico. Goteando simultáneamente solu-
ción de carbonato sódico diluido se mantiene el valor
5. pH de la mezcla entre 4 y 7. Terminada la reacción se
aisla el colorante en la forma usual y se le seca cui-
dadosamente en vacío. Se obtiene un polvo oscuro que
en agua se disuelve con color azul tirando a verde.
10. Empleando, en lugar de 26,5 partes de cloruro
del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxí-
lico 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-diclo-
ro-metilopirimidina-5-carboxilico se obtiene un colo-
rante muy similar.
15. EJEMPLO 6 .- 57,6 partes de ftalocianina de cobre se
calientan en 300 partes de ácido cloro
sulfónico durante 2 horas a 140°. La masa se descarga
sobre hielo y el cloruro del ácido sulfónico así pre-
cipitado se aspira en vacío. La torta de filtrado se
20. disuelve con 600 partes de agua de hielo. Después se
agregan 15 partes de 1-amino-3-acetilaminobenceno y
la suspensión se neutraliza con solución de hidróxido
sódico diluido. Después de agregar 50 partes de bicar-
bonato sódico se agita la mezcla durante 12 horas, se
25. calienta entonces en el transcurso de 1 hora a 60° y
se agita durante 2 horas a esta temperatura. Se agre-
gan ahora 250 partes de ácido clorhídrico al 36 % y
se agita durante 3 horas a 85-90°. El producto inter-
medio precipitado se filtra en vacío y se lava bien
30. con ácido clorhídrico al 1%. La torta de filtrado se



- mezcla con 600 partes de agua y se neutraliza por adición de solución de hidróxido sódico. La solución se enfría a 0°. Se agregan 26,5 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxílico
5. y el pH de la solución se mantiene mediante lenta adición de solución de carbonato sódico diluido entre 6 y 7 manteniendose la temperatura a 0°. Tan pronto como no se consuma ninguna solución más de carbonato sódico, ha terminado la condensación. El colorante se precipita mediante adición de cloruro sódico, se aspira en vacío y a 30° se seca en vacío. Después de molturar se obtiene un polvo azul, soluble en agua con color azul turquesa, que da sobre algodón y celulosa tejidos y estampaciones sólidas a la luz y al mojado.
- 10.
15. Empleando 10,5 partes de diamina monoacetilénica en lugar de las 15 partes de 1-amino-3-acetilaminobenceno se obtiene un colorante con propiedades muy parecidas.
- EJEMPLO 7.- 90 partes de ácido 4,4',4'',4'''-tetrasulfónico de ftalocianina de cobre, se calientan en 400 partes de ácido clorosulfónico durante 2 horas a 120°. La masa se vierte sobre hielo y el cloruro del ácido sulfónico, que así se precipita, se aspira en vacío. La torta de filtrado se mezcla con 600
20. partes de agua de hielo. Después se agregan 28 partes de ácido 1,3-diaminobenzol-4-sulfónico y la suspensión se neutraliza con solución de hidroxido sódico diluido. Después de agregar 80 partes de acetato sódico cristalizado se agita la masa durante 12 horas. Se calienta entonces en el transcurso de 1 hora a 60° y se
- 25.
- 30.



5. ágita hasta que se ha formado una solución clara. Mediante adición de 200 partes de cloruro sódico y 60 partes de ácido clorhídrico al 30 % se precipita el producto intermedio, se aspira en vacío y se lava con solución de sal acidificada. La torta de filtrado se mezcla con 600 partes de agua y mediante adición de solución de hidróxido sódico se neutraliza. La condensación con 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxílico y el aislamiento del colorante se efectúa según las indicaciones en el ejemplo 6.

10. El colorante obtenido es un polvo azul que se disuelve en agua con color azul turquesa y sobre el algodón da teñidos y estampaciones azul turquesa sólidos a la luz y al mojado.

15. Empleando en lugar de 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxílico 30 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-diclorometilpirimidina-5-carboxílico, se obtiene un colorante que asimismo da teñidos y estampados azul turquesa sobre algodón que son sólidos a la luz y al mojado.

20. EJEMPLO 8.- 42,3 partes de ácido 2-amino-5-hidroxi-6-fenilazo-naftalin-2',7'-disulfónico se disuelven en 800 partes de agua bajo adición de solución de hidróxido sódico al 30 % a un valor pH de 5-6. Después de enfriar a 0-5° se le agregan a la solución 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxílico y la mezcla se agita aún durante 2 hasta 3 horas a 0-5°. Mediante adición de solución de

25.
30.



carbonato sódico diluído se mantiene el valor pH de la masa de reacción entre 4,5 y 6.

5. Terminada la reacción se precipita como sal el producto de condensación y se filtra. El colorante secado a 30° en vacío representa un polvo rojo naranja que se disuelve en agua con color naranja y sobre algodón y celulosa dá teñidos y estampaciones naranja de buena hasta muy buena solidez a la luz, al lavado, al hervor con sosa, al sudor, al vapor de
10. ácidos, al hipoclorito, al agua de baño de cloro y al sobreteñido ácido acético.
- EJEMPLO 9.- 31,9 partes de ácido 1-amino-8-hidroxi-naf talin-3,6-disulfónico se disuelven en 160 partes de agua mediante adición de solución de hidróxido sódico diluído a un valor pH de 4,8 - 5,0 y una temperatura de 60°. La solución se gradua mediante enfriamiento desde el exterior a una temperatura de 0-5° y se mezcla gota a gota con 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxílico. El
15. valor pH del medio de reacción se mantiene durante este tiempo entre 4,0 y 4,2 mediante goteado de solución de carbonato sódico diluído. Terminada la condensación se mezcla la masa de reacción con la suspensión obtenida en la forma usual por diazoación de 18,7 partes
20. de ácido 4-amino-1-metilobenceno-3-sulfónico. Mediante adición de solución de carbonato sódico se mantiene el valor pH de la masa de copulación entre 5 y 6. Después de agitar durante la noche se precipita el colorante monoazoico por adición de cloruro sódico y
25. se filtra. El colorante secado a 30° y molturado a
- 30.



continua^on representa un polvo rojo que en agua se disuelve con color rojo.

5. Sustituyendo en este ejemplo las 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxilico por 31 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-diclorometilopirimidina-5-carboxilico se obtiene un colorante con propiedades similares.

10. Algodón mercerizado se impregna a temperatura ambiente con una solucio^on de la composicio^on siguiente:

20 g/l del colorante antes mencionad^o

100 g/l de úrea

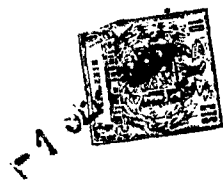
10 g/l de bicarbonato sódico

y 10 g/l de sulfato sódico anhidro

15. El material impregnado se exprime a un aumento de peso del 75 % del peso en seco y se seca durante 2 minutos a 110^o. Seguidamente se vaporiza durante 20 segundos a 100-105^o se saponiza durante 20 minutos a temperatura de ebullicio^on en una solucio^on de jabón al 0,3 % en agua destilada (proporcio^on de flota 1:40) se enjuaga en caliente y después en frío y se seca.
- 20.

Se obtiene un teñido rojo solido a la luz y al mojado.

25. EJEMPLO 10.- 52,8 partes del colorante monoazoico sodio ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5-nitrofenilazo)-8-aminonaftalin-3,6-disulfónico se suspenden en 300 partes de agua de 75^o. A la suspensio^on se gotea en el transcurso de 30 minutos una solucio^on de 14,5 partes de sulfato de cobalto crista
- 30.



- lino en 40 partes de agua. Goteando simultáneamente una solución de carbonato sódico diluido se mantiene el valor pH de la masa de reacción entre 5,0 y 6,0. Después de agregar la solución de sulfato de cobalto, se sigue agitando aún durante 1 hora a 75°. El colorante se precipita mediante adición de cloruro sódico y se filtra. El compuesto complejo de cobalto se disuelve en 300 partes de agua y a una temperatura de 0° se mezcla con 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxílico. El valor pH de la solución de reacción se mantiene, mediante goteado de una solución diluida de carbonato sódico, entre 3,0 y 4,0. Después de agitar durante 3 horas a 0° ha terminado la condensación. Mediante adición de cloruro sódico se precipita el colorante y se filtra. El colorante secado en vacío representa un polvo oscuro que en agua se disuelve con color azul oscuro.
5. 65 partes del colorante obtenido según los datos de arriba
10. 50 partes de úrea
405 partes de agua
450 partes de un espesamiento de alginato sódico al 3%
10 partes de sodio ácido 1-nitrobenzol-3-sulfónico
15. 20 partes de carbonato sódico
20. 1.000 partes

Con esta pasta se estampa satén de algodón mercerizado.

30. El material textil secado se vaporiza durante 2 minutos a 102-104° y a continuación se enjua-



- ga en frío y caliente. Después de saponificar hirviendo con ulterior lavado y enjuagado, se obtiene una estampación negra, tirando a rojo, de buena solidez a la luz, buena hasta muy buena solidez al mojado
5. (solidez al lavado a 95°, solidez al sudor, solidez al hervor con sosa, solidez al sobreteñido ácido acético y solidez al vapor de ácido) y excelente solidez al hipoclorito, al agua de baño de cloro, al frote y a la limpieza en seco.
10. Si en el ejemplo de arriba la metalización se efectuó con una sal de cromo, entonces se obtiene un colorante que sobre algodón da teñidos y estampaciones negras tirando a verde de muy buena solidez a la luz, al mojado y al uso.
15. EJEMPLO 11.- El colorante aminoazoico, obtenido en la forma usual por copulación del compuesto diazoico de 26,9 partes de ácido 2-amino-1-hidroxibenceno-4,6-disulfónico con 31,9 partes de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalina-3,6-disulfónico y
20. metalización con sulfato de cobre, se disuelve en forma de una pasta húmeda en 1200 partes de agua a 5°. A la solución obtenida se vierte agitando bien una solución de 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxílico en 30
25. partes de acetona y pH de la masa de reacción se mantiene mientras tanto entre 4,5 y 5,5 mediante adición regular de solución acuosa de carbonato sódico. Terminada la reacción se precipita el colorante reactivo obtenido mediante adición de cloruro sódico, se filtra y se lava con solución de cloruro sódico diluido.
- 30.



Después de secar en vacío a 30° y molturar se obtiene un polvo oscuro que en agua se disuelve con color violeta y estampado sobre fibras de celulosa de estampaciones violetas sólidas a la luz y al mojado.

5. EJEMPLO 12.- El colorante aminoazoico obtenido en la forma usual mediante copulación del compuesto diazoico de 23 partes de ácido 1-amino-3-acetilaminobenceno-6-sulfónico con 32,3 partes de ácido 1-(2', 5'-dicloro-fenilo)-3-metilo-5-pirazolon-4'-sulfónico y disociación del grupo acético con ácido clorhídrico se disuelve en forma de pasta húmeda en 800 partes de agua a 60°. La solución obtenida se ajusta mediante enfriamiento desde el exterior a 5° y lentamente se mezcla, agitando bien, con 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxílico. Mediante adición de solución de carbonato sódico diluída se mantiene el pH de la masa de reacción entre 5 y 6. Terminada la reacción se precipita el producto de condensación en forma de sal y se filtra. El colorante secado en vacío a 30° representa un polvo amarillo que en agua se disuelve con color amarillo y dá, según el proceso de impregnación de un solo baño en el ejemplo 9 descrito, sobre algodón teñidos amarillos tirando a verde de muy buena solidez a la luz, al lavado, al sudor, al hervor con sosa, al vapor de ácido, al sobreteñido ácido acético, al frote y al limpiado en seco. Además los teñidos se pueden tratar con mordiente y son sólidos al tratamiento con aprestos antiarrugables.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. El mismo colorante se puede obtener también



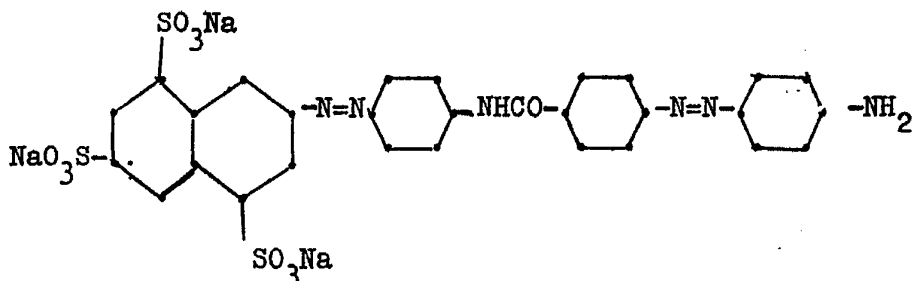
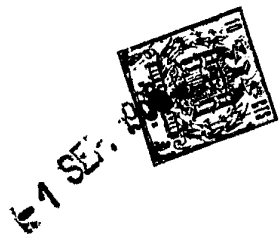
de la manera siguiente:

- 94 partes de ácido 1,3-diaminobenceno-6-sulfónico se disuelven a 20-25° en 1500 partes de agua y unas 66 partes de solución de hidróxido sódico al 30%. Después de enfriar a 0-5° se gotea una solución de 140 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxílico en 100 partes de acetona en unos 30 minutos y el vapor pH se mantiene en 5-6 agregando una solución de carbonato sódico al 15%. Terminada la condensación se precipita como sal el sodio ácido 1-amino-3-(2', 4'-dicloro-6'-clorometilpirimidil-5'-carbonilamino)-benceno-6-sulfónico, se aspira, se lava con una solución de cloruro sódico y se seca en vacío a 50°.
5. 43,5 partes del sodio ácido 1-amino-3-(2', 4'-dicloro-6'-clorometilpirimidilo-5'-carbonil-amino)-benceno-6-sulfónico, se disuelven en 1000 partes de agua calentando ligeramente. Se enfría la solución a 15-20°, se ajusta el valor pH 7,5 y se mezcla con la solución de 7 partes de nitrito sódico en 30 partes de agua. La mezcla se deja fluir en 30 partes de ácido clorhídrico al 35 % y 50 parte de hielo, cuidándolo mediante la adición de hielo de que la masa de reacción no sobrepase de 5°. Después de agitar durante algún tiempo se destruye un eventual exceso de ácido nítrico mediante la adición de ácido amino-sulfónico.
10. 20. 25.

- La masa de diazoación se vierte lentamente a una solución de 34,5 partes de sodio ácido 1-(2', 5'-diclorofenilo)-3-metilo-5-pirazolon-4'-sulfónico en
- 30.



- 350 partes de agua manteniéndose neutra la mezcla de copulación mediante adición de solución de carbonato sódico. Cuando ha terminado la copulación se precipita el colorante en forma de sal, se le aspira y se seca.
5. EJEMPLO 13.- El colorante aminoazoico obtenido en la forma usual por copulación del compuesto diazoico de 38,3 partes de ácido 2-amino-naf talin-4,6,8-trisulfónico con 18,7 partes de aminoben ceno ω - -sulfometílico y disociación del grupo sulfometílico con hidróxido sódico se disuelve en 600 partes de agua a 5°. La solución obtenida se mezcla agitando bien con 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxílico. Me-
15. diante adición de solución de carbonato sódico diluído se mantiene el valor pH de la masa de reacción entre 5 y 6. Terminada la reacción se precipita en forma de sal el producto de condensación y se filtra. El colorante secado en vacío a 30° representa un polvo
20. amarillo que en agua se disuelve con color amarillo y estampado sobre fibras de celulosa dá estampaciones amarillas de buena solidez al hipoclorito y al agua del baño de cloro así como buenas solideces a la luz, al lavado(a 95°) al sudor, al sobreteñido
25. ácido acético, al frote y a la limpieza en seco.
Un colorante con propiedades similares se obtiene empleando 31 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-dicloro-metilpirimidina-5-carboxílico.
EJEMPLO 14.- 77,6 partes del compuesto de la cons-
30. titución siguiente:



5.

10.

15.

20.

25.

30.

se disuelven en 600 partes de agua a 80° y con un valor pH de 6,5. La solución obtenida se enfría a 3-5°. Seguidamente se mezcla con la solución de 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxílico y goteando una solución de carbonato sódico se mantiene el valor pH constante (6-6,5) A 3 -5°, se sigue agitando hasta que el grupo amínico del compuesto de partida no se puede demostrar más mediante diazoación y copulación. El colorante formado se precipita en forma de sal, se filtra y se seca en vacío. Se disuelve en agua con color amarillo y tinte sobre fibras de celulosa, según un procedimiento de estampación o extracción, en un amarillo fuerte y vivo.

Instrucciones de tinte para el procedimiento de extracción:

100 partes de tejido de algodón se introducen a temperatura ambiente (20-25°) en un baño de tinte compuesto de 3.000 partes de agua y 2 partes del colorante arriba descrito. Para aplicar el colorante sobre la fibra y fijarle se hacen los siguientes adiconamientos: después de 10 minutos de duración del tinte (contando desde el principio) 60 partes de sulfato sódico, después de 20 minutos (desde el principio) 60 partes de sulfato sódico calcinado, después de 30 minutos 3 partes de carbona-



- to sódico calcinado y después de 40 minutos 3 partes de carbonato sódico calcinado. Seguidamente se tifie aún durante 80 minutos a temperatura ambiente, se saca de la flota el material teñido, se enjuaga 3 minutos en agua fría y 3 minutos en agua caliente corriente, se saponifica durante 20 minutos en un baño de 4000 partes de agua destilada y 12 partes de jabón de aceite de oliva a temperatura de ebullición, se enjuaga 3 minutos en frío y 3 minutos en caliente, se sacude y se seca. Se obtiene un teñido amarillo vivo sólido a la luz y al mojado.
5. EJEMPLO 15.- 53,4 partes de la sal disódica del ácido 4'-(3"-metil-4"-aminobenzoilamino)-1,1'-azobenceno-4,3'-disulfónico se disuelven en 300 partes de agua templada. Después se ajusta con hielo a 20° y se agregan 6,9 partes de nitrito sódico disuelto en poca agua. Esta solución se vierte agitándolo fuertemente a una mezcla de 50 partes de ácido clorhídrico al 30% y 75 partes de hielo. Se sigue agitándolo a 5 - 10° hasta que ha terminado la diazoación. La suspensión diazoica obtenida se copula con la solución neutra de 46,5 partes de 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxilico-(5'-hidroxi-7'-sulfo-2'-naftil)-amida en 1000 partes de agua y la copulación se realiza con un valor pH de 6,0 y una temperatura de 5-10° empleando bicarbonato sódico como agente aceptor de ácido. El colorante formado se precipita entonces en forma de sal, se filtra y se seca. Se disuelve en agua con color rojo escarlata y tifie sobre fibras de celulosa según un procedimiento de estampación o extracción en un escarlata
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- fuerte y vivo. El teñido obtenido se puede tratar con mordiente y posee buenas solideces a la luz, al hervor con sosa, al lavado (a 95°) y buena solidez de sobreteñido ácido acético así como muy buena solidez al hipoclorito, al agua de baño de cloro, al vapor de ácido y al frote.

El componente azoico aquí empleado se obtiene de la manera siguiente:

10. 120 partes de ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico se disuelven calentando ligeramente en 2000 partes de agua y 67 partes de solución de hidróxido sódico al 30 %. Después de enfriar a 5° se goten agitando bien una solución de 140 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxílico en 100 partes de acetona. Agregando regularmente solución de carbonato sódico acuosa se mantiene el valor pH de la masa de reacción entre 4,5 y 5,5. Cuando no se pueda demostrar ningún producto de partida más se precipita el producto de reacción en forma de sal, se aspira, se lava
15. con una solución de cloruro sódico y se seca.
- 20.

- EJEMPLO 16.- 68,5 partes de sodio ácido 2-[4'-(4"-amino-2"-metilfenilazo)-2'-metilo-fenilano]-naftalina-4,6,8-trisulfónico se disuelven en 800 partes de agua con un valor pH de 5 - 6. Después de enfriar a 0 - 5° se le agregan ala solución 28 partes de cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidina-5-carboxílico y la mezcla se sigue agitando a 0 - 5°. Mediante adición de solución de carbonato sódico diluído se mantiene el valor pH de la masa de reacción entre 4,5 y 6.
- 25.
30. El colorante formado se precipita en forma de sal, se



filtra y se seca en vacío. Se disuelve en agua en color naranja y da sobre algodón, según el procedimiento de extracción descrito en el ejemplo 14, teñidos naranja sólidos a la luz y al mojado, que, además, se pueden tratar bien con mordiente.

5.

La tabla a continuación contiene ulteriores colorantes valiosos que contienen un resto 2,4-dihalógeno-6-clorometil-ó -6-diclorometil-pirimidil-5-carbo

10.

Se caracterizan por el nombre de los correspondientes colorantes que no llevan resto reactivo, habiendose subrayado los grupos amínico reaccionados con un cloru ro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometil-ó -6-diclorometil pirimidina-5-carboxílico.

15.

17 Acido 1-hidroxi-2-fenilazo-8-aminonaftalin-3,5,2'-trissulfónico

18 Acido 1-hidroxi-2-(3'-aminofenilazo)-naftalin-3,6,6'-trissulfónico

19 Acido 1-hidroxi-2-(3'-aminofenilazo)-naftalin-4,6,6'-trissulfónico

20.

20 Acido 1-hidroxi-2-(4'-metoxifenilazo)-6-metilamino-naftalin-3,6-disulfónico

21 Acido 1-hidroxi-2-(3'-aminofenilazo)-8-aminonaftalin-3,6,6'-trissulfónico

25.

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

23 Acido 2-(4'-amino-2'-metilsulfonilamino-fenilazo)-naftalin-4,6,8-trissulfónico

24 El compuesto complejo de cobalto 1:2 de ácido 1-(2'-hidroxi-5'-nitrofenilazo)-2-hidroxi-3-amino- nafta

30.

lin-6,3'-disulfónico



- 25 El compuesto complejo de cromo 1:2 de ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-clorofenilazo)-8-aminonaftalin-3,6-disulfónico
5. 26 Acido 1-fenil-3-metil-4-(3"-aminofenilazo)-5-pirazolon-2',5',6"-trisulfónico
- 27 El compuesto complejo de cobre de ácido 1-fenil-3-metil-4-(2"-hidroxi-3"-aminofenilazo)-5-pirazolon-2',5',5"-trisulfónico
10. 28 Acido 1-fenil-3-metil-4-(4"-aminofenilazo)-5-pirazolon-2',5',2"-trisulfónico
- 29 Acido 1-(3'-aminofenilazo)-2-hidroxinaftalin-6,8,6'-trisulfónico
- 30 Acido 1-(3'-aminofenilazo)-2-hidroxinaftalin-3,6,8,6'-tetrasulfónico
15. 31 Acido 1-hidroxi-2-(3'-aminofenilazo)-naftalin-4,6'-disulfónico
- 32 Acido 1-hidroxi-2-(3'-aminofenilazo)-7-acetilaminaftalin-3,6'-disulfónico
- 33 Acido 1-hidroxi-2-(4'-aminofenilazo)-8-benzoilaminaftalin-3,5,2'-trisulfónico
20. 34 Acido 4-amino-4'-(1"-hidroxi-8"-cloronaftil-2"-azo)-1,1'-difenil-3,3",6"-trisulfónico
- 35 Acido 1-(4'-aminonaftil-1'-azo)-4-naftilazo-naftalin-6,7',5"-trisulfónico
25. 36 Acido 4-(4"-aminofenilazo)-4'-(4'-fenilazo-fenilazo)-estilben-2,2',4"-trisulfónico
- 37 Acido 1-amino-2-(4'-aminofenilazo)-7-fenilazo-8-hidroxi-naftalin-3,6,4"-trisulfónico
30. 38 Acido 1-hidroxi-2-fenilazo-8-(3"-aminobenzoilamino)-naftalin-3,6,2',4'-tetrasulfónico



- 39 El compuesto complejo de cobre de ácido 1-hidroxi-2-(1'-hidroxinaftil-2'-azo)-8-aminonaftalin-3,6,4', 8'-tetrasulfónico
5. 40 El compuesto complejo de níquel de ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-fenilazo)-6-aminonaftalin-3,3',5'-trisulfónico
- 41 El compuesto complejo de cobalto 1:2 de ácido 1-fenil-3-metil-4-(2"-hidroxi-3"-aminofenilazo)-5-pirazolon-4',5"-disulfónico
10. 42 El compuesto complejo mixto de cromo 1:2 de ácido 1-(2'-hidroxi-3'-clorofenilazo)-2-hidroxi-8-acetilaminonaftalin-5'-sulfónico y ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-3'-clorofenilazo)-6-aminonaftalin-3,5'-disulfónico
15. 43 Acido cobre-ftalocianin-sulfónico-amida del ácido disulfónico-ácido sulfónico-(3'-aminofenilamida)
- 44 Acido níquel-ftalocianin-sulfónico-amida del ácido disulfónico-ácido sulfónico-(3'-aminofenilamida)
- 45 El compuesto complejo de cromo 1:2 de ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-3'-clorofenilazo)-6-aminonaftalin-3,5'-disulfónico
20. 46 El compuesto complejo de cromo 1:2 de ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-naftalin-1'-azo)-6-aminonaftalin-3,4'-disulfónico
25. 47 El compuesto complejo de cromo 1:2 de ácido 1-hidroxi-2(2'-hidroxi-5'-aminosulfonil-fenilazo)-6-aminonaftalin-3-sulfónico
- 48 Acido 1-hidroxi-2-(4'-fenilazo-fenilazo)-6-aminonaftalin-3,2',4"-trisulfónico
- 49 Acido 2-(4'-etilamino-2'-metilfenilazo)-naftalin-4,6,8-trisulfónico
- 30.



- 50 Acido 3-(4'-amino-3'-metoxi-6'-metilfenilazo)-piren-5,8/10-disulfónico
- 51 Acido 1-(2',5'-diclorofenil)-3-carboxil-4-(3"-aminofenilazo)-5-pirazolon-4',6"-disulfónico
5. 52 Acido 1-(4'-amino-2'-metilfenilazo)-4-fenilazobenceno-2,4"-disulfónico
- 53 El compuesto complejo de cobre de ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-fenilazo-fenilazo)-6-aminonaftalin-3,5,2",5"-tetrasulfónico
10. 54 El compuesto complejo de cobre de ácido 1-hidroxi-2-(2', 4'-dihidroxi-3'-fenilazo-fenilazo)-6-aminobenceno-4,2",5" -trisulfónico.
- 55 El compuesto complejo de cobalto 1:2 de ácido 1-hidroxi-2-(2'-carboxifenilazo)-6-aminohaftalin-3,4'-disulfónico
15. 56 Acido 1-hidroxi-2-(naftil-2'-azo)-8-aminonaftil-3,6,1',5'-tetrasulfónico
- 57 Acidoα-(4'-aminofenilazo)-acetoacetilamino-benceno-3,2'-disulfónico
20. 58 Acidoα-(naftil-2'-azo)-acetoacetilamino-3-aminobenceno-4',6',8'-trisulfónico
- 59 Acido 1-fenil-3-metil-4-(6"-aminonaftil-2"-azo)-5-pirazolon-2',5', 4", 8" -tetrasulfónico
- 60 Acido 1-hidroxi-2-(6'-aminonaftil-2'-azo)-naftalin-4,4',8'-trisulfónico
25. 61 El compuesto complejo de cobre de ácido 1-hidroxi-2-(1'-hidroxi-6'-aminonaftil-2'-azo)-naftalin-3,6,4',8'-tetrasulfónico
- 62 Acido 1-amino-2-fenilazo-7-(3" -aminofenilazo)-8-hidroxi-naftalin-3,6,4',6" -tetrasulfónico
- 30.



- 63 Acido 1-(4'-amino-3'-metoxi-6'-metilfenilazo)-4-fenilazo-naftalin-6,2",5"-trisulfónico
- 64 Acido 1-(2'-hidroxi-5'-metil-fenilazo)-3-amino-4-fenilazobenceno-2",5"-disulfónico
5. 65 El compuesto complejo de cobre de ácido 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-4'-fenilazo-5'-aminofenilazo)-naftalin-4,7,2",4"-tetrasulfónico
- 66 Acido 1-(1'-hidroxi-8'-aminonaftil-2'-azo)-4-(naftil-1"-azo)-naftalin-6,3',5',4"-tetrasulfónico
10. 67 El compuesto complejo de cobre de ácido 1-(1'-hidroxi-8'-aminonaftil-2'-azo)-2-hidroxi-4-(naftil-2"-azo)-naftalin-3',6',4",6",8"-pentasulfónico
- 68 Acido 2,2'-dimetil-4-(1"-hidroxi-6"-aminonaftil-2"-azo)-4'-(1"-hidroxinaftil-2"-azo)-1,1'-difenil-3",3"',6"',8"'-tetrasulfónico
- 15.

Los colorantes cobre- y níquel-ftalocianínicos de los ejemplos 43 y 44 son derivados del ácido ftalocianin-3,3',3",3"'-tetrasulfónico

20. Los teñidos sobre algodón que se obtienen con los colorantes de los ejemplos nº 17 hasta 68 muestran las siguientes tonalidades de color:

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Tonalidad de color</u>
17	rojo tirando a azul
18	naranja rojizo
25. 19	rojo tirando a amarillo
20	escarlata
21	rojo tirando a azul
22	amarillo tirando a rojo
23	idem
30. 24	marrón



	<u>Ejemplo nº</u>	<u>Tonalidad de color</u>
	25	azul marino
	26	amarillo tirando a verde
	27	marrón tirando a amarillo
5.	28	amarillo tirando a rojo
	29	naranja
	30	rojo naranja
	31	idem
	32	rojo tirando a amarillo
10.	33	burdeos
	34	rojo tirando a azul
	35	marrón rojizo
	36	naranja tirando a marrón
	37	verde oscuro
15.	38	rojo
	39	violeta
	40	marrón rojizo
	41	marrón
	42	azul marino tirando a rojo
20.	43	azul turquesa
	44	azul verdoso
	45	gris
	46	azul marino
	47	azul marino tirando a rojo
25.	48	rojo
	49	amarillo tirando a rojo
	50	naranja rojizo
	51	amarillo tirando a verde
	52	marrón amarillento
30.	53	burdeos



<u>Ejemplo nº</u>	<u>Tonalidad de color</u>
	54 marrón
	55 idem
	56 rojo tirando a azul
5.	57 amarillo
	58 idem
	59 rojo anaranjado
	60 rojo
	61 azul marino
10.	62 gris azulado
	63 marrón rojizo
	64 marrón amarillento
	65 negro tirando a azul
	66 azul
15.	67 azul marino
	68 rojo

- N O T A -

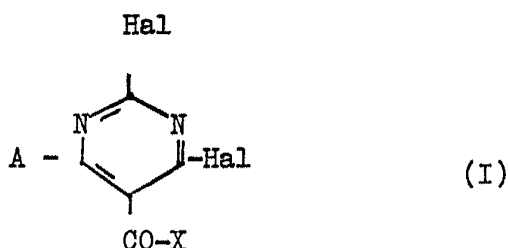
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a un ler. Certificado de Adición presentado en Suiza con el nº 12336/65 de 3 de septiembre de 25. 1965, 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 ler Certificado de Adición 30. en España sobre: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO



DE LA PATENTE PRINCIPAL N^o. 299.620, CONCEDIDA EL 25 DE SEPTIEMBRE DE 1964, POR: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES REACTIVOS", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 299.620, concedida el 25 de septiembre de 1964, por "Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos", caracterizadas porque un colorante que contiene por lo menos un grupo amínico acilable o un compuesto orgánico que lo haga apto para formación de colorante, que contiene por lo menos un grupo amínico acilable, se acila con un haluro del ácido 2,4-dihalogenopirimidina-5-carboxílico de fórmula
- 10.

15.



20.

en la cual Hal significa cloro o bromo, X cloro o bromo y A mono-ó diclorometilo y los productos de reacción obtenidos, cuando son aptos para la formación de colorantes, se transforman en colorantes mediante copulación azoica o condensación.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean colorantes aminomono- y -poliazocicos.

30.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se emplean colorantes aminomono-



y poliazoicos que muestran átomos de metal coordinativamente ligados.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se emplean colorantes aminomono- y poliazoicos que muestran átomos de cromo, cobalto, níquel o cobre coordinativamente ligados.
10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean colorantes aminoantraquinónicos.
15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean colorantes ftalocianínicos que por lo menos contienen un radical amino.
20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un compuesto que contiene por lo menos un radical amino fácilmente acilable y además un radical amino difícil de acilar, pero diazotable, se acila con un haluro del ácido 2,4-dihalogenopirimidina-5-carboxílico de fórmula (I), el producto intermedio se diazota y el compuesto diazoico se copula con un componente de copulación a un colorante soluble en agua.
25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un compuesto que contiene por lo menos un radical amino acilable y además por lo menos un átomo de carbono capaz de copulación, se acila con un halogenuro del ácido 2,4-dihalógeno-pirimidina-5-carboxílico de fórmula (I) y el producto intermedio se copula con un compuesto diazoico a un colorante soluble en agua.
30. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8,



caracterizado porque un compuesto amino-hidroxi se acila con un haluro del ácido 2,4-dihalogenopirimidina-5-carboxilico de fórmula (I) y el producto intermedio se copula con un compuesto diazoico a un colorante soluble en agua.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto de la fórmula (I) se emplea el cloruro del ácido 2,4-dicloro-6-clorometil-6-6-diclorometil-pirimidin-4-carboxilico.

11.- "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 299.620, concedida el 25 de Septiembre de 1964, por: Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de cuarenta hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

S A N D O Z A.G.

J. GÓMEZ AÑASO Y MODEJ
p. p. Firmado: F. Hernández Díaz