



344802

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORAN-
TES ORGANICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE
ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes orgánicos que presentan, una vez a lo menos, el radical de un ácido pirimidil-(5)-aril-carboxílico o -sulfónico, a lo sumo dihalogenado, que contiene en posición 4 un átomo de

5. halógeno y en posición 6 un átomo de halógeno u otro substituyente negativo.

Por substituyentes negativos deben entenderse, por ejemplo, los grupos aril- o alquil-sulfónicos, pero en particular los grupos de nitro o ciano.

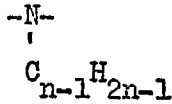
10. Los colorantes de este invento contienen dicho



= 2 =

344802

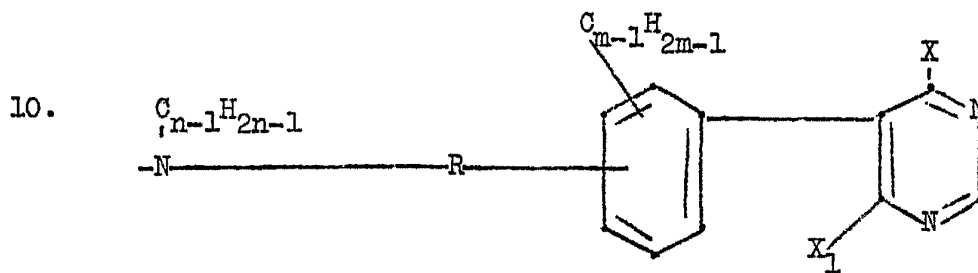
radical de ácido pirimidil-aril-carboxílico o -sulfónico, a lo sumo dihalogenado, unido por medio de un átomo de nitrógeno, de preferencia por medio del miembro de enlace de la fórmula



5. donde

n significa un número entero por valor de 1 a 5.

Particular interés tienen los colorantes de este invento que presentan una vez a lo menos el radical de la fórmula



donde

= 3 =

344802



m y n significan cada uno un número entero por valor de 1 a 5,

R significa un puente $-\text{CO}-$ o $-\text{SO}_2-$,
mientras que

5. X y X_1 significan cloro o bromo.

Muy valiosos son los colorantes que además de dicho radical presentan un grupo hidrosolubilizante, como por ejemplo un grupo sulfonamido, eventualmente acilado, o un grupo alquilsulfónico; pero de preferencia un grupo hidrosolubilizante fuertemente ácido, como por ejemplo el grupo $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$, el grupo $-\text{COOH}$ y en especial el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$.

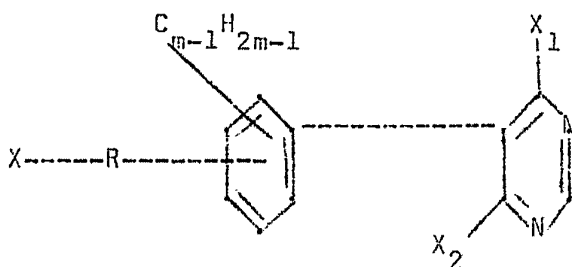
10. Como colorantes de este invento cabe señalar particularmente los del tipo indicado que pertenecen a la serie de los colorantes antraquinónicos, azoicos o ftalocianínicos.

15. Los colorantes de este invento pueden obtenerse por acilación de colorantes de partida, provistos de grupos amínicos, con haluros correspondientes de ácido pirimidil-
20. -5-aril-carboxílico o -sulfónico, y preferentemente con un haluro de la fórmula

344802



5.

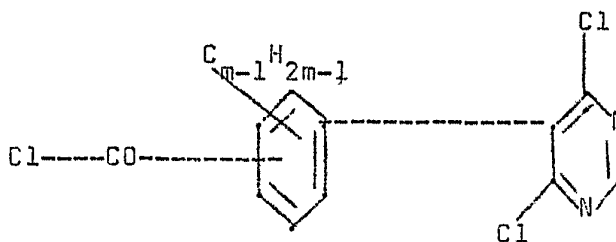


donde

10. X, X₁ y X₂ significan bromo o cloro,
 R significa un puente -CO- o -SO₂- y
m significa un número entero por valor de 1 a 5.

En calidad de agentes de acilación apropiados cabe señalar particularmente los de la fórmula

15.



20.

donde

25. m tiene el significado que se ha expuesto antes.
 Como ejemplos de colorantes provistos de grupos amínicos acilables que pueden emplearse en calidad de materias de partida según el procedimiento aquí expuesto, cabe mencionar los siguientes:

344802



- los colorantes aminoazoicos que se obtienen por saponificación de colorantes acilaminoazoicos, por reducción del grupo nitro de colorantes azoicos que contienen grupos nitro o por copulación de aminas aromáticas, diazoadas, con componentes de copulación que contienen grupos amínicos acilables, como por ejemplo 1-amino-3-alkil- o -acil-aminobencenos, arilidas de ácido beta-cetocarboxílico, m- o p-aminofenil-5-pirazolonas, ácidos aminonaftolsulfónicos (en particular los que presentan el grupo amínico en posición beta, como por ejemplo el ácido 2-amino-8-oxinaftalín-6-sulfónico y el ácido 3-amino-8-oxinaftalín-6-sulfónico), y similares:
- los colorantes amínicos de la serie antraquinónica, como:
15. el ácido 1-amino-4-(3' o 4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico,
el ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2'-sulfónico,
20. el ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,2'-disulfónico,
el ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,2'-5-trisulfónico,
y asimismo:
25. el ácido 1,5-dioxi-4,8-diaminoantraquinon-2,6-disulfónico,
y
el ácido 1,4- o 1,5-diaminoantraquinon-2-sulfónico;
- además, a partir, por ejemplo, de un mol de un cloruro de ácido disulfónico, trisulfónico o tetra-

- 6 -
344802



- sulfónico de un derivado crómico antraquinónico o de un mol de un cloruro de ácido ftalocianintri- o -tetra-sulfónico, por amidación parcial con un mol de una diamina (por ejemplo, con un mol de un ácido diaminobencensulfónico o de sus derivados monocíclicos), se obtienen colorantes muy valiosos, utilizables como materias de partida en el procedimiento aquí expuesto, que después de hidrólisis de los grupos de cloruro de ácido sulfónico reaccionados y del grupo acilamínico eventualmente presente contienen un grupo amínico acilable y los cuales pueden condensarse conforme a este invento con uno de los haluros de ácido pirimidil-aril-carboxílico o -sulfónico citados antes.
5. Asimismo están indicados como materias de partida los colorantes aminoazoicos metalizados, como por ejemplo los complejos níquelícos, o en particular cúpricos, cobálticos o crómicos, de colorantes o-carboxi-o'-hidroxi-, o-hidroxi-o'-amino-u o, o'-dihidroxi-azoicos.
10. A los colorantes de este invento se llega también por condensación, por ejemplo, de cloruros de ácido ftalocianin- o antraquinon-sulfónico con aminas acilables que presenten uno de los radicales ya citados de ácidos pirimidil-aril-carboxílicos o-sulfónico.
15. La condensación de los colorantes que contienen un grupo amínico acilables con el haluro de ácido pirimidil-aril-carboxílico o - sulfónico se efectúa convenientemente en presencia de agentes aceptores de ácido (como acetato sódico, hidróxido sódico o carbonato sódico), por ejemplo en disolventes orgánicos, en medio orgánico-acuoso o en
- 20.
- 25.



344802

medio acuoso.

No obstante, los colorantes azoicos de este invento pueden sintetizarse también por la vía copulativa, en cuyo caso uno a lo menos de los componentes debe contener el radical de un ácido pirimidil-(5)-aril-carboxílico-o -sulfónico, a lo sumo dihalogenado, que presente en las posiciones 4 y 6 del anillo pirimidínico un átomo de halógeno y otro substituyente negativo más.

Como ejemplos de aminas cuyo compuesto diazónico es apto para la preparación de los colorantes de este invento, cabe señalar las siguientes:

- la anilina,
- la orto-, meta- y para-toluidina,
- la orto-anisidina,
- 15. el ácido cloro- y/o 1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
- el ácido 1-aminobencen-3- o -4-carboxílico,
- el ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico,
- el ácido 4-amino-1-metoxibencen-2-sulfónico,
- 20. el ácido 2-amino-1-metoxibencen-4-sulfónico,
- el ácido 3-amino-6-oxibenzoico-5-sulfónico,
- el ácido 5-acetilamino-2-aminobencen-1-sulfónico,
- el ácido 4-acetilamino-2-aminobencen-1-sulfónico,
- el ácido 5-acetilamino- o -benzoilamino-2-aminobencen-1-carboxílico,
- 25. el ácido 1-amino-3-(2',4'-diclorotriacilil-(6)-aminobencen-4-sulfónico,

344802



- el ácido 1-amino-3-(2'-cloro-4'-aminotriacil-(6)-aminobencen-4-sulfónico.
- el ácido cloro- o nitro-aminobencensulfónico,
- el ácido 1-aminonaftalin-4-, -5-, -6- o -7-sulfónico,
5. el ácido 2-aminonaftalin-4-, -6-, -7- o -8-sulfónico,
- el ácido 2-aminonaftalin-1-sulfónico,
- el ácido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico,
- el ácido 2-aminonaftalin-1,5-disulfónico,
- el ácido 2-aminonaftalin-3,6-, 4,8-, -5,7- o -6,8-disulfónico,
10. el ácido 1-(3'- o 4'-aminobenzoil)-aminobencen-3-sulfónico,
- el ácido 3-aminopiren-6- o -10-monosulfónico,
- el ácido 3-aminopiren-5,8- o -5,10-disulfónico,
15. el ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico,
- los derivados O-acilados de ácidos aminonaftolsulfónicos (por ejemplo, los derivados O-acilados del ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico),
- el ácido dehidrotoluidinsulfónico y asimismo
20. las aminas que conducen a colorantes metalizables, como:
- el 4-cloro-, 4-nitro- o 4-metil-2-aminofenol,
- el ácido 6-cloro-, 6-nitro- o 6-acetilamino-2-aminofenol-4-sulfónico,
- el ácido 2-aminofenol-4- o -5-sulfónico,
25. el ácido 3-amino-2-oxibenzoico-5-sulfónico,



344802

- la amida de ácido 2-aminofenol-4- o -5-sulfónico,
el 4,6-dinitro- o 4,6-dicloro-2-aminofenol,
el ácido 4-cloro- o 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfónico,
el 4-nitro-6-cloro-2-aminofenol y
5. el 4-nitro-6-acetilamino-2-aminofenol;
así como los productos de condensación de los haluros, cita-
dos antes, de ácido pirimidil-(5)-aril-carboxílico o -sulfó-
nico, que presentan en las posiciones 4 y 6 del anillo piri-
midínico un átomo de halógeno y otro sustituyente negativo
10. más, con monoaminas, por ejemplo, que además de un grupo
amínico suficientemente básico para la reacción con dichos
haluros de ácido carboxílico o sulfónico presentan un substitu-
yente transformable en un grupo amínico diazoable, o con dia-
minas que sean monoacilables. Para una monoacilación de esta
15. índole son particularmente aptas las diaminas aromáticas
que en posición orto respecto a un grupo amínico presentan
un sustituyente negativante (como un grupo de ácido sulfó-
nico, un grupo de ácido carboxílico o un átomo de cloro),
por ejemplo el ácido 2,4-diaminobenceno-1-sulfónico o el
20. ácido 1,4-diaminobenceno-2-sulfónico.
- A título de ejemplo de componentes de copulación utili-
zables para el procedimiento de este invento cabe señalar:
- el ácido 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolon-4'-
sulfónico,
25. el ácido 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolon-5'-sulfó-
nico,

344802



- el ácido 1-(naftil-(2')-3-metil-5-pirazolon-4',8'-
disulfónico,
el ácido 1-(2'-cloro-fenil)-3-metil-5-aminopirazol-5'-
sulfónico,
5. la orto-anisidida de ácido acetoacético,
el ácido harbitúrico,
el ácido 2-hidroxi-naftalin-6-sulfónico,
el ácido 2-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico,
el ácido 2-hidroxi-naftalin-6,8-disulfónico,
10. el ácido 2-naftilamin-5,7-disulfónico,
el ácido 1-hidroxi-naftalin-4-sulfónico,
el ácido 1-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico,
el ácido 1-aminonaftalin-6- o -7-sulfónico,
la m-toluidina,
15. la cresidina,
el éter dimetílico de aminohidroquinona,
la acetil-m-fenilendiamina,
el ácido 2-acriloilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
el ácido 1-acriloilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico,
20. el ácido 5-ureido-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico,
el ácido 1-acetilamino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico,
el ácido 1-benzoilamino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico,
el ácido 1-benzoilamino-8-hidroxi-naftalin-4,6-disulfónico,
el ácido 1-amino-2-(4'-nitro-fenilazo)-8-hidroxi-naftalin-
3,6-disulfónico,
25. y asimismo
el complejo cúprico o el complejo 1:2-cobáltico del ácido

344802



1-hidroxi-2-(2',4'-dihidroxi-fenilazo)-benzeno-4-sulfónico.

- Asimismo cabe citar los productos de condensación de los haluros, citados antes, de ácido pirimidil-(5)-aril-carboxílico o-sulfónico, que presentan en las posiciones 4 y 6 del
5. anillo pirimidínico un átomo de halógeno y otro sustituyente negativo más, con compuestos que, además de un grupo amínico o hidroxílico condicionador de la copulación o respectivamente de un grupo octometilénico, presentan un grupo amínico acilable con los citados haluros de ácido halogen-pirimidil-aril-carboxílico o -sulfónico o un sustituyente transformable después de la copulación en un grupo amínico de tal índole; por ejemplo, el ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico, el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico o el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-4,6-disulfónico.
15. La posible síntesis de los haluros de ácido pirimidil-(5)-aril-carboxílico que contienen en las posiciones 4 y 6 del anillo pirimidínico un átomo de halógeno y otro sustituyente negativo más, y en particular de los haluros de ácido 4,6-dihalogen-pirimidil-(5)-aril-carboxílico, se explica
20. con el ejemplo de la 5-(clorocarbonilfenil)-4,6-dicloropirimidina: la 5-fenil-4,6-dicloropirimidina, obtenible según Z. Budosinsky, F. Roubinek y E. Svatek, Coll, Czech. Chem. Comm. 30, 3730 (1.965), puede, según la patente inglesa nº 977.697, transformarse, con fosgeno o cloruro de oxalilo y cloruro de aluminio como catalizador, en 5-(carboxife-
- 25.

344802



nil)-4,6-dicloropirimidina. De ésta, con los agentes de halogenación usuales (como cloruro de tionilo, oxiclорuro de fósforo, pentacloruro de fósforo, etc.), se obtiene fácilmente la 5-(clorocarbonil-fenil)-4,6-dicloropirimidina.

5. Es parcialmente ventajoso destilar el cloruro de ácido (punto de ebullición: 136^o/0,02 mm) antes de la reacción con el colorante o el producto intermedio.

10. A los correspondientes haluros de ácido dihalogenpirimidil-aryl-sulfónico puede llegarse, por ejemplo, mediante sulfocloración de la dihalogen-aryl-pirimidina apropiada, según los procedimientos corrientes, por ejemplo mediante ácido clorosulfónico y vertimiento consecutivo en hielo.

15. Los colorantes de este invento son nuevos. Sirven para teñir y estampar los más diversos materiales, en particular materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, como materias celulósicas, y más precisamente tanto fibras sintéticas (por ejemplo, de celulosa regenerada), como materiales naturales (por ejemplo, lino o, sobre todo, algodón). Si son solubles en agua, sirven para teñir según
20. el método llamado de la tinción directa y también por el procedimiento tintóreo de estampación o fulardeo. Los colorantes pueden fijarse químicamente al género para teñir mediante tratamiento con álcalis y tratamiento térmico (por ejemplo, por vaporización), con gran rendimiento y por lo
25. general en tiempos de fijación sumamente breves. Pero en



- 13 344802

general se pueden también aplicar y fijar químicamente por procedimientos apropiados de tinción en frío, por ejemplo mediante el procedimiento de permanencia en frío.

5. Para mejorar las propiedades de solidez a la humedad se recomienda someter las tinturas y los estampados así obtenidos a un enjuague a fondo con agua fría y agua caliente, eventualmente con adición de un agente de acción dispersante o que favorezca la difusión de las porciones de colorantes no fijadas.
10. Las tinturas obtenibles sobre fibras celulósicas con los colorantes de este invento se distinguen en general por la pureza de sus matices, por buena solidez a la luz, y sobre todo, por extraordinarias propiedades de solidez a la humedad. En particular, presentan excelente estabilidad a la
15. hidrólisis frente a los agentes ácidos y alcalinos.
- Los colorantes de este invento sirven también para teñir y estampar materiales textiles nitrogenados, como cuero, soda y, sobre todo, lana, lo mismo que fibras de superpoliuretano, en baño ligeramente alcalino, neutro o ácido
20. (por ejemplo, en baño acidificado con ácido acético). Las tinturas obtenidas sobre lana con tales colorantes tienen excelentes solidez al lavado y al batanado.
- En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los
25. porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están indi-



344802

cidas en grados centígrados.

E J E M P L O 1.

5. En un vaso de precipitados, se depositan 150 partes de solución 2-n-de acetato sódico y 50 partes de solución al 10% de carbonato sódico y, a la temperatura ambiente y con agitación, se añaden consecutivamente 28,7 partes de 5-(clorocarbonil-fenil)-4,6-dicloropirimidina (producto bruto), finamente pulverizada, y 36,3 partes de la sal disódica del ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico. Se deja en agitación intensa durante 3 horas a la temperatura ambiente y se añaden otras 14,3 partes de 5-(clorocarbonil-fenil)-4,6-dicloropirimidina. Se prosigue la agitación a la temperatura ambiente durante 20 horas; si, transcurrido este tiempo, no se percibe ya nada de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico sin acilar, se filtra para separar los productos secundarios difícilmente solubles y se precipita el producto de la acilación salificando el filtrado con cloruro sódico. Se recoge el precipitado en el filtro de succión, se dispersa con agua el residuo húmedo del filtro y, agitando, se trata la dispersión con una solución diazónica, preparada de la manera ordinaria, de 17,3 partes de ácido 1-aminobenzen-2-sulfónico, hasta que se percibe un exceso de compuesto diazónico. Durante la copulación se mantiene el pH a 4-5 por medio de carbonato sódico. Luego se salifica con cloruro sódico y se reco-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



344802

ge el colorante en el filtro de succión. Se obtiene un producto que tiñe de rojo las fibras de celulosa.

5. Si en lugar del ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico se introduce la misma cantidad de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-4,6-disulfónico y se procede en lo demás tal como se ha indicado antes, se obtiene un colorante de propiedades semejantes.

E J E M P L O 2.

10. En un vaso de precipitados se depositan 200 partes de solución 2-n de acetato sódico y 200 partes de solución al 10% de carbonato sódico. Con buena agitación, se añaden 43 partes de 5-(clorocarbonil-fenil)-4,6-dicloro-
15. pirimidina finamente pulverizada y una solución, neutralizada con carbonato sódico, de 53,3 partes de ácido 1-amino-4-(2'-sulfo-6'-carboxi-4'-aminofenil)-aminoantraquinon-2-sulfónico. Se deja en agitación a la temperatura ambiente durante 24 horas y, después de la acilación completa, se filtra para separar los productos secundarios difícilmente solubles y del filtrado se precipita, por adición de cloruro
20. sódico, el colorante originado. Se recoge el precipitado en el filtro de succión y se lo lava con solución de cloruro sódico y finalmente con un poco de agua. Se seca en vacío
25. el residuo del filtro y se le pulveriza. Con el colorante así obtenido pueden teñirse las fibras de celulosa con brillantes tonos azules.



344802

Si en lugar del ácido 1-amino-4-(2'-sulfo-6'-carboxi-4'-amino-fenil)-amino-antraquinon-2-sulfónico se introduce una cantidad equivalente de los compuestos que se mencionan en la columna I de la tabla que sigue y se procede en lo demás tal como se ha indicado antes, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de celulosa con los matices que se indican en la columna II.

	I	II
10.	(2) ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-sulfo-fenil)-amino-antraquinon-2,6-disulfónico	azul verdoso
15.	(3) ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-carboxi-fenil)-amino-antraquinon-2,6-disulfónico	verde azulado
20.	(4) ácido 1-amino-4-(3'-amino-4'-sulfo-fenil)-amino-antraquinon-2-sulfónico.	azul
20.	(5) ácido 1-amino-4-(4'-amino-5'-sulfo-fenil)-amino-antraquinon-2-sulfónico	azul
25.	(6) ácido 1-amino-4-(2',4',6'-trimetil-3'-sulfo-5'-aminofenil)-amino-antraquinon-2-sulfónico.	azul

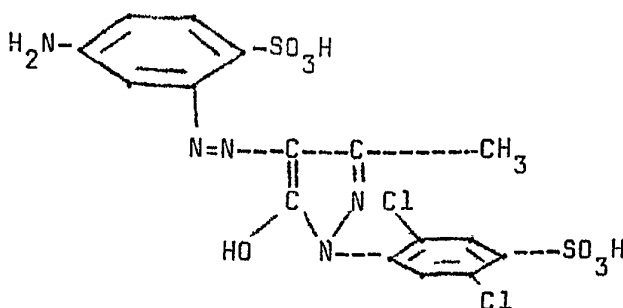


344802

E J E M P L O 3.

En un recipiente agitador se suspenden 52 partes del colorante de la fórmula

5.



15.

en 500 partes de agua, se neutraliza con solución de hidróxido sódico y se trata la suspensión con 300 partes de solución 2-n de acetato sódico y 100 partes de solución al 10% de carbonato sódico. Se añaden 28,7 partes de 5-(clorocarbonilfenil)-4,6-dicloropirimidina finamente pulverizada y se deja en agitación intensa a la temperatura ambiente durante 3

20.

horas. Luego se añaden 14,3 partes más de 5-(clorocarbonilfenil)-4,6-dicloropirimidina y se deja en agitación durante la noche. Si después no se percibe ya ninguna materia de partida diazoable, se filtra y se precipita salificando

25.

con cloruro sódico. Se recoge el precipitado en el filtro de succión, se le seca en vacío y se le pulveriza. Este colorante tiñe las fibras de celulosa con intensos matices de amarillo verdoso.

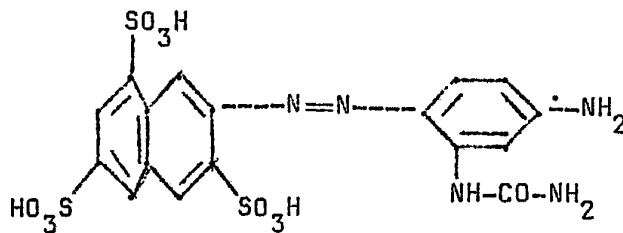


344802

E J E M P L O 4.

Se disuelven, agitando, 84,7 partes del colorante de la fórmula

5.



10.

15.

20.

en 300 partes de una solución 2-n de acetato sódico y se añaden 50 partes de una solución al 10% de carbonato sódico, Agitando intensamente, se agregan 28,7 partes de 5-(clorocarbonil-fonil)-4,6-dicloropirimidina recién destilada y finamente pulverizada y se prosigue la agitación durante 38 horas, a la temperatura ambiente. Se recoge en el filtro de succión el precipitado finamente cristalino que se ha originado, se le lava con solución al 10% de cloruro sódico hasta que las lavazas sales incoloras y por último se le recubre con agua y se le exprime a fondo. El residuo del filtro se seca en vacío. El colorante así obtenido tiñe las fibras de celulosa con brillantes tonos de amarillo de oro.

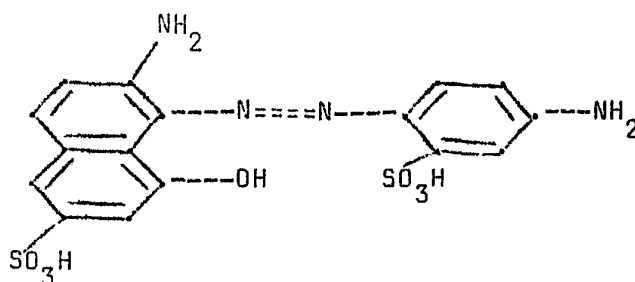
344802



E J E M P L O 5.

Se agitan en 1.800 partes de agua 43,8 partes del colorante de la fórmula

5.



10.

El pH de la mezcla se ajusta a 6,5-7 por medio de solución al 40% de hidróxido sódico. Luego, con agitación intensa, se introducen en porciones 60 partes de 5-(3'-clorosulfonil-fenil)-4,6-dicloro-pirimidina (substancia bruta). Se

15.

deja en agitación durante la noche, a la temperatura ambiente, y se mantiene el pH en el punto neutro por medio de solución diluída de hidróxido sódico, Se filtra, se añaden al filtrado 20 partes de cloruro sódico y se prosigue agitando durante cierto rato. Se recoge el precipitado en el filtro

20.

de succión y, después de secar en vacío, se obtiene un colorante que tiñe las fibras de celulosa con brillantes tonos rojos.

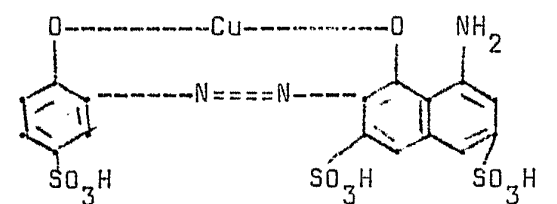
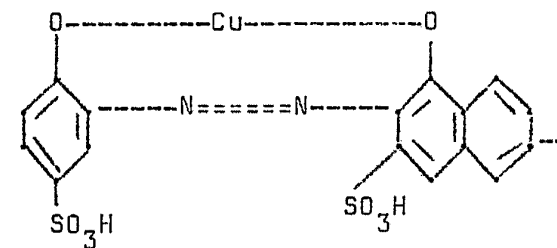
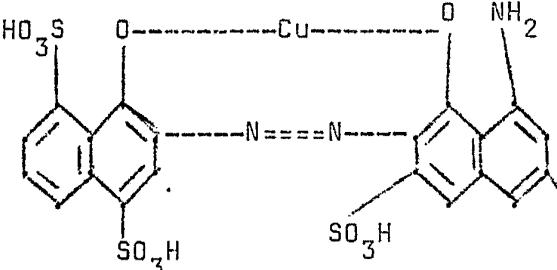
Si en lugar del colorante citado antes se introducen cantidades equivalentes de los colorantes indicados en la

25.

columna I de la tabla que sigue y se procede en lo demás tal como se ha expuesto en este Ejemplo, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de celulosa con los matices indicados en la columna II.



344802

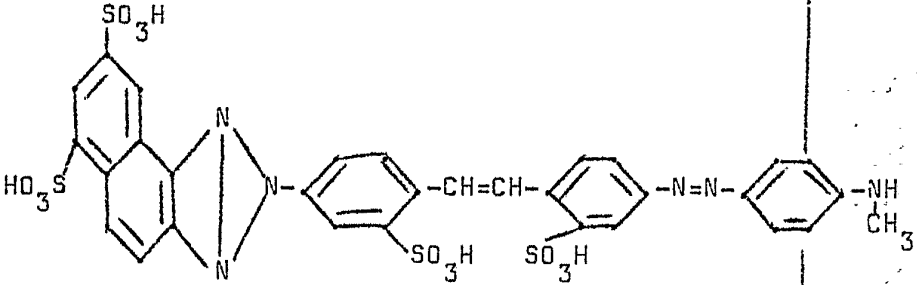
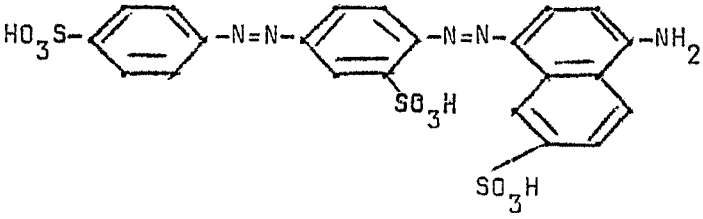
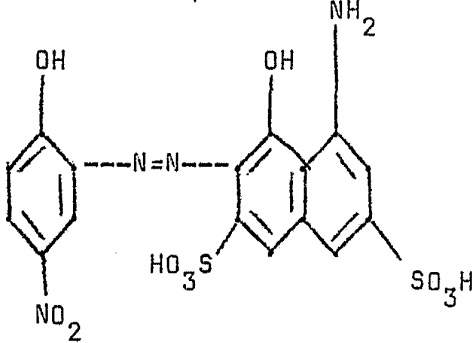
Nº.	I	II
1		violado
2		rubí
3		azul



- 21
344802

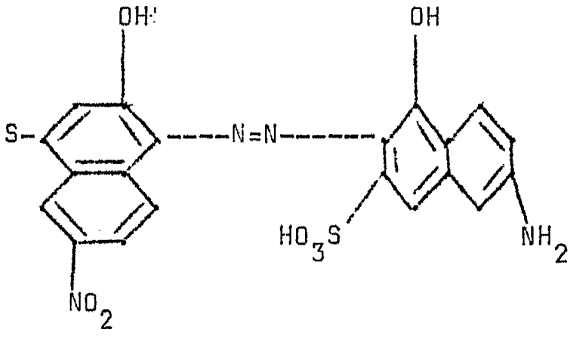
Nº	I	II
4	<p>Chemical structure of a copper complex (azul) showing a central copper atom (Cu) coordinated to two oxygen atoms (O) and two nitrogen atoms (N) of an azo group (-N=N-). The left oxygen is bonded to a benzene ring with an amino group (-NH₂) and a sulfonic acid group (-SO₃H). The right oxygen is bonded to a naphthalene ring system with an amino group (-NH₂) and two sulfonic acid groups (-SO₃H).</p>	azul
5	<p>Chemical structure of a cobalt complex (pardo amarillento) showing a central cobalt atom (Co) coordinated to two nitrogen atoms (N) of an azo group (-N=N-), a methyl group (-CH₃), and a hydroxyl group (-OH). The left nitrogen is bonded to a benzene ring with an amino group (-NH₂), a hydroxyl group (-OH), and a sulfonic acid group (-SO₃H). The right nitrogen is bonded to a benzimidazole ring system with a hydroxyl group (-OH) and a sulfonic acid group (-SO₃H).</p> <p>complejo 1:2-cobáltico.</p>	pardo amarillento
6	<p>Chemical structure of a chromium complex (azul marino) showing a central chromium atom (Cr) coordinated to two nitrogen atoms (N) of an azo group (-N=N-), a hydroxyl group (-OH), and a sulfonic acid group (-SO₃H). The left nitrogen is bonded to a benzene ring with an amino group (-NH₂), a hydroxyl group (-OH), and a sulfonic acid group (-SO₃H). The right nitrogen is bonded to a naphthalene ring system with a hydroxyl group (-OH) and a sulfonic acid group (-SO₃H). The naphthalene ring is further connected to a benzene ring with a carboxylic acid group (-COOH).</p> <p>complejo 1:2-crómico</p>	azul marino.



No	I	II
7		anaranjado
8		pardo
9	 <p>mezcla de complejo 1:2-crómico y complejo 1:2-cobáltico.</p>	negro

344802



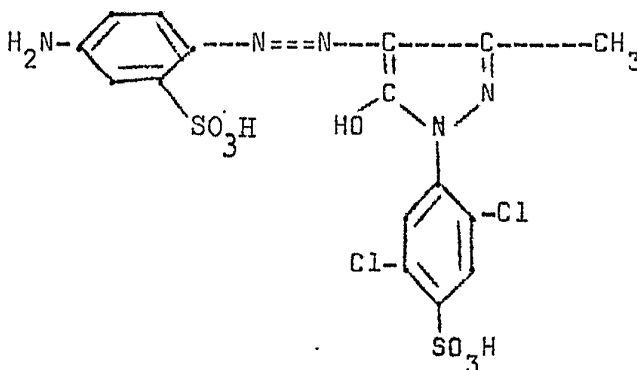
Nº	I	II
10	 <p data-bbox="478 1086 805 1120">complejo 1:2-lítico.</p>	<p data-bbox="1197 772 1388 840">azul verdoso hasta negro</p>



E J E M P L O 6.

Se disuelven 12,5 partes del colorante de la fórmula

5.



10.

15.

en 80 partes de agua, con neutralización por medio de solución al 40% de hidróxido sódico. Se añaden 5 partes de acetato sódico y a la solución así obtenida se agregan en porciones, a la temperatura ambiente y con agitación intensa, 3,2 partes de 5-(3'-clorosulfonil-fenil)-4,6-dicloropirimidina.

20.

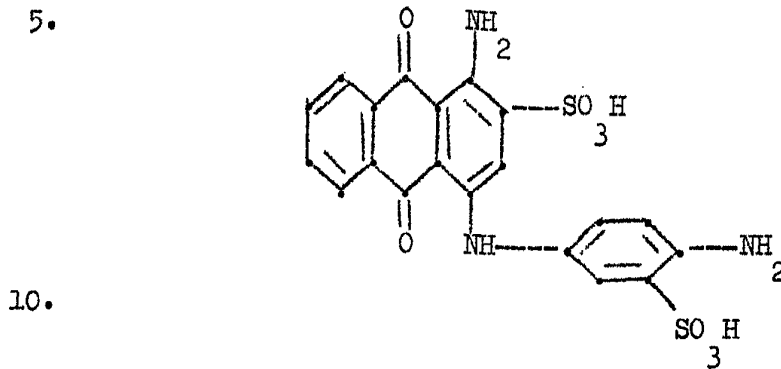
Se deja en agitación durante 48 horas y se recoge en el filtro de succión el precipitado originado. El residuo del filtro, secado en vacío, tñe las fibras de celulosa con brillantes tonos de amarillo oro.



344802

EJEMPLO 7.

Se agitan en 700 partes de agua 67,8 partes del colorante de la fórmula



15. y se ajusta la solución a pH 7 por medio de solución al 40% de hidróxido sódico. Agitando intensamente, se introducen en porciones 48,4 partes de 5-(3'-clorosulfonyl-fenil)-4,6-dicloro-pirimidina. Se deja en agitación a temperatura de 40 a 45° y se neutraliza por medio de solución 1-n de hidróxido sódico el ácido que se desprende. Después de consumida la cantidad calculada de lejía, se deja enfriar y se precipita por salificación. El precipitado obtenido se recoge en el filtro y se seca en vacío. Este colorante tiñe las

20. fibras de celulosa con brillantes tonos azules.



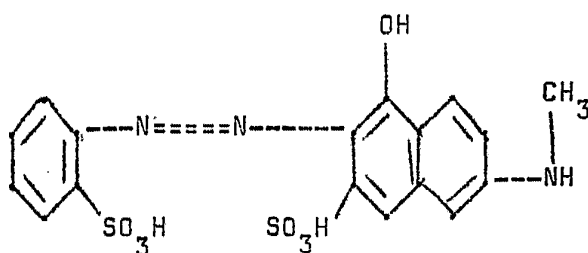
344802

E J E M P L O 8.

Se deslíen en 1.400 partes de agua 43,7 partes del colorante de la fórmula

5.

10.



15.

20.

y se neutraliza con solución al 40% de hidróxido sódico. Agitando intensamente, se introducen 32,3 partes de 5-(3'-clorosulfonyl-fenil)-4,6-dicloropirimidina. Se calienta a temperatura de 50 a 55° y se agita a esta temperatura durante 6 a 8 horas, mientras se amortigua por medio de solución 1-n de hidróxido sódico el ácido que se desprende. Se deja enfriar, se filtra y se precipita por salificación con cloruro sódico. Se aísla por filtración el precipitado originado y se seca el residuo en vacío. Este producto tiñe las fibras de celulosa con tonos anaranjados brillantes.



344802

E J E M P L O 9.

5. Se agitan 50,9 partes de ácido 1,3-diamino-bencen-4-sulfónico en 1000 partes de agua, se neutraliza por medio de solución al 40% de hidróxido sódico y, agitando intensamente, se añaden 60,3 partes de 5-(clorocarbonil-fenil)-4,6-dicloro-piridina finamente pulverizada. Se deja en agitación a la temperatura ambiente durante 4 horas mientras se mantiene el pH entre 4 y 5 por adición de solución de
10. carbonato sódico o de hidróxido sódico, y se filtra. El producto de la acilación puede aislarse del filtrado por salificación; pero la solución obtenida puede también pasar directamente a la elaboración ulterior.

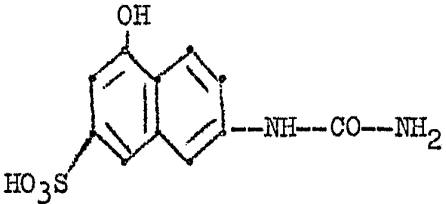
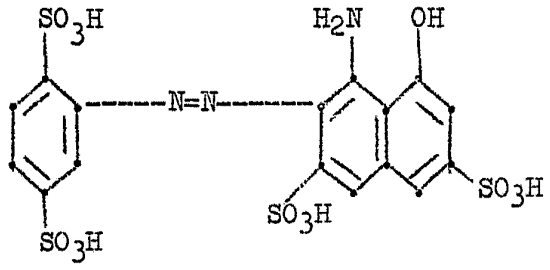
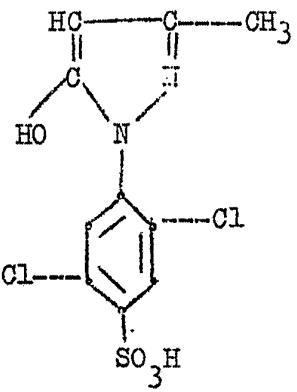
15. La solución de ácido 1-amino-3-(4'-6'-dicloro-pirimidil-5')-benzoilamino-bencen-6-sulfónico obtenida se diazoa de la manera ordinaria y se copula con la cantidad equivalente de ácido 2-amino-naftalin-3,6-disulfónico. El colorante originado se aísla salificando y filtrando por succión y el residuo del filtro se seca con cuidado, de pre-
20. ferencia en vacío.

El colorante así obtenido tiñe las fibras de celulosa con tonos anaranjados.

25. Si en lugar del ácido 2-amino-naftalin-3,6-disulfónico se emplea una cantidad equivalente de los componentes de copulación indicados en la columna I de la tabla que sigue y se procede en lo demás tal como se ha descrito antes, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de celulosa con los matices que se indican en la columna II.

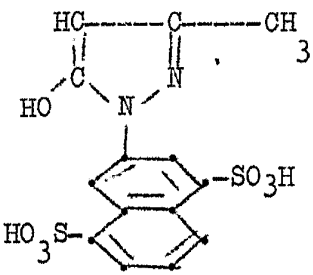
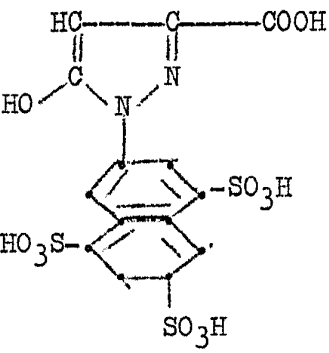
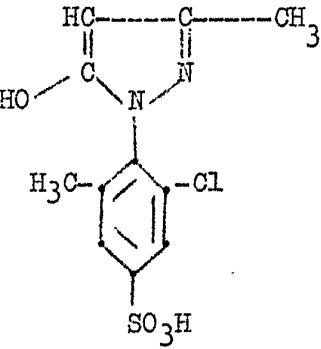
344802



Nº	I	II
2		anaranjado
3		azul verdoso
4		amarillo



344802

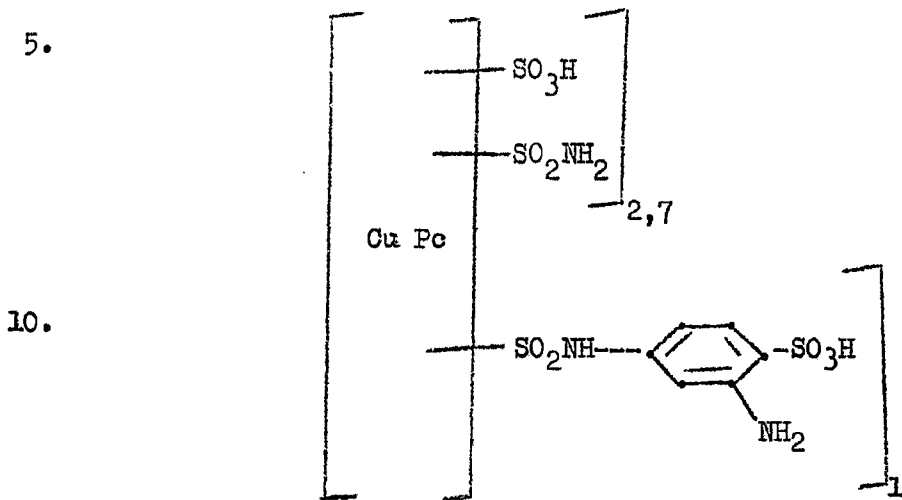
Nº	I	II
5		amarillo
6		amarillo
7		amarillo



344802

EJEMPLO 10.

Se agitan en 2.500 partes de agua 334,7 partes del derivado cuproftalocianínico de la composición



15. y se neutraliza por medio de solución al 40% de hidróxido sódico. Agitando intonsamente, se introducen 126 partes de 5-(clorocarbonilfenil)-4,6-dicloropirimidina. Se agita durante 4 horas a 40° y se amortigua con solución 1-n de hidróxido

20. -sódico el ácido que se desprende. A continuación se deja enfriar y se filtra. Se concentra el filtrado, si es preciso hasta el volumen inicial, en el evaporador giratorio, a unos 40° y en vacío, y se recoge en el filtro de succión el precipitado que se deposita con el enfriamiento. Del filtrado puede obtenerse todavía, por adición de cloruro sódico

25. producto de reacción adicional. Se seca con ventaja bajo

344802



presión reducida.

El colorante obtenido tiñó las fibras de celulosa con tonos de azul turquí.

PRESCRIPCIONES TINTORIAS

5.

1) Procedimiento de termofijación.

Se mezclan 2 partes del colorante preparado según el Ejemplo 1 con 20 partes de urea y se disuelven en 100 partes de agua. Después de añadir 2 partes de carbonato sódico, se impregna con la solución obtenida un tejido de algodón, que luego se exprime hasta el 75% de aumento de peso y se seca. A continuación se somete el tejido durante 5 minutos a calor seco de 140°, se le enjuaga, se le onjabona en ebullición, se le vuelve a enjuagar y se le seca.

15.

2) Procedimiento de permanencia en frío.

Se disuelven en 95 partes de agua 2 partes del colorante preparado según el Ejemplo 1. Después del enfriamiento, se añaden a la solución de colorante 5 partes de lejía 10-n de sosa cáustica y 2 partes de cloruro sódico. Con esta solución se impregna un tejido de algodón, que luego se exprime hasta el 60% de aumento de peso y se mantiene en estado húmedo a la temperatura ambiente durante 12 a 14 horas. A continuación se lava con agua fría y agua hirviendo y se seca.

25.

344802



También se obtiene una fijación satisfactoria después de un almacenamiento de 6 horas, en vez de 12 a 14 horas.

= 33 = 344802

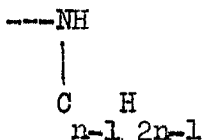


REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes orgánicos, caracterizado por introducirse en los colorantes orgánicos, una vez a lo menos, el radical de un ácido pirimidil-(5)-aril-carboxílico o -sulfónico, a lo sumo dihalogenado, que contenga en posición 4 un átomo de halógeno y en posición 6 un átomo de halógeno u otro substituyente negativo.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por condensarse colorantes orgánicos solubles en agua, que además de contener a lo menos un grupo hidrosolubilizante contienen un grupo amínico acilable, de preferencia uno de la fórmula
- 15.

344802



5.

donde

n significa un número entero por valor de 1 a 5, con una 4,6-dihalogen-5-(halogoncarbonilfonil)-pirimidina.

10.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, en calidad de colorantes, colorantes azoicos, antraquinónicos o ftalocianínicos que contienen un grupo amínico acilable y a lo menos un grupo de ácido sulfónico.

15.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse colorantes monoazoicos provistos de grupos de ácido sulfónico y que contienen un grupo amínico acilable.

20.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse compuestos metálicos complejos, en particular compuestos cúpricos, crómicos o cobálticos de colorantes azoicos provistos de grupos de ácido sulfónico, que presentan un grupo amínico acilable.

25.

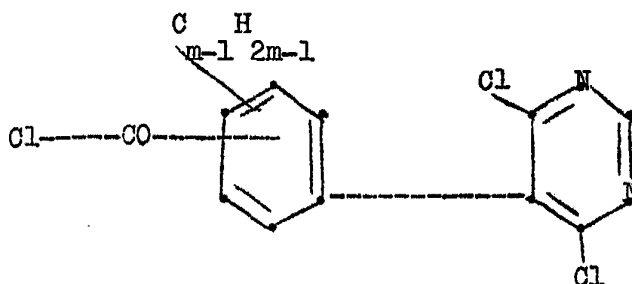
344802



5. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse, en calidad de agente de acilación, una 4,6-dicloro-5-(clorocarbonil-fenil)-pirimidina, la cual puede llevar todavía otro substituyente en el núcleo fenilónico.

10. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por emplearse, en calidad de agentes de acilación, un agente de la fórmula

10.



donde

20. m significa un número entero por valor de 1 a 5.

25. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por prepararse por la vía de la copulación los colorantes azoicos que presentan el radical de un ácido pirimidil-(5)-aril-carboxílico o -sulfónico, a lo sumo dihalogenado,

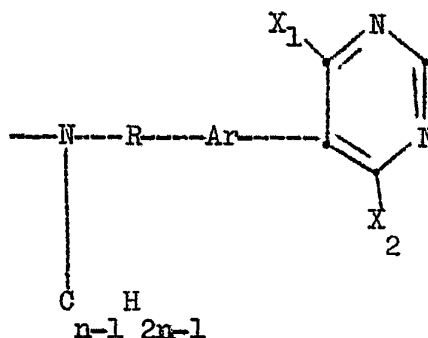


344802

que contenga en posición 4 del anillo pirimidínico un átomo de halógeno y en posición 6 un átomo de ahalógeno u otro sustituyente negativo.

- 5. 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que uno a lo menos de los componentes empleados contiene un radical de la fórmula

10.



15.

donde

- R significa un puente -CO- o -SO₂-;
- Ar significa un radical arilónico; de ambas
- 20. X una significa un átomo de halógeno, mientras la otra significa un sustituyente negativo y
- X₁ y X₂ pueden ser iguales.

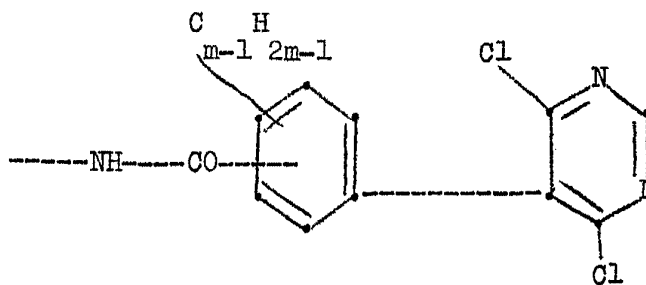
- 25. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que uno a lo menos de los componentes empleados



344802

contiene un radical de la fórmula

5.



10.

donde

m significa un número entero por valor de 1 a 5.

15.

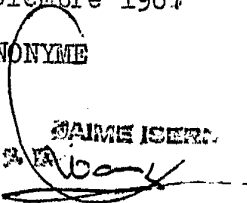
11. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes orgánicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 37 páginas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 Septiembre 1967

CIBA, SOCIÉTÉ ANONYME

p.a.


 JAIME ISERN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ

20.