



PATENTE DE INVENCION

por 20 años

para "Un procedimiento para la producción de nuevas materias colorantes metalíferas y de sus productos intermedios"-----

a favor de la: SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUIMICA EN BASILEA, domiciliada en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es sabido que las materias colorantes azoicas metalíferas derivadas de materias colorantes que llevan grupos capaces de formar lacas, como por ejemplo los colorantes o-oxiazocicos, se distinguen por la excelente solidez de los matices obtenidos por mediación de los mismos sobre los materiales más diversos.

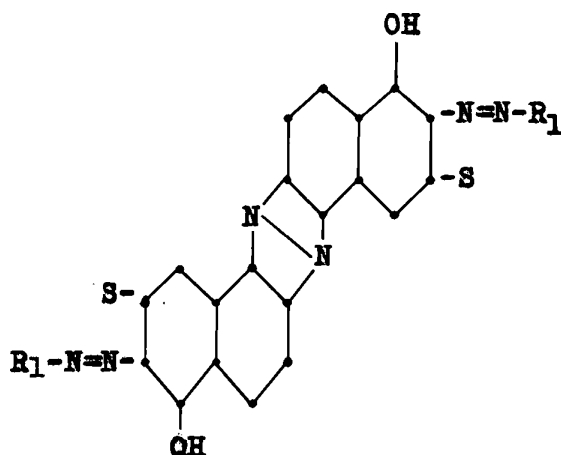
La recurrente ha descubierto que se obtienen materias colorantes que poseen todavía mayor solidez si se tratan las materias colorantes o-oxiazocicas u o-carboxílicas metalíferas



- 2 -

con agentes oxidantes, o si se tratan las materias colorantes o-oxiazóicas u o-carboxílicas primeramente con agentes oxidantes y después con agentes metalizantes. Este procedimiento se aplica en particular y con éxito a las materias colorantes o-oxiazóicas que derivan de los ácidos 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico y 2-amino-8-oxinaftalen-6-sulfónico. Como agentes oxidantes pueden emplearse el cloro (por ejemplo en forma de hipoclorito), el oxígeno (del aire), el ácido crómico y sus sales, el agua oxigenada y sus derivados, los ferricianuros alcalinos y otros. Según la naturaleza del agente oxidante empleado, las condiciones de temperatura, de concentración, de duración de la reacción y otras circunstancias se observarán ligeras diferencias en la calidad de los productos finales.

El examen de estas nuevas materias colorantes parece indicar que se trata de aínas; por ejemplo, en el caso de los derivados del ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico se producen colorantes que responden a la fórmula general.

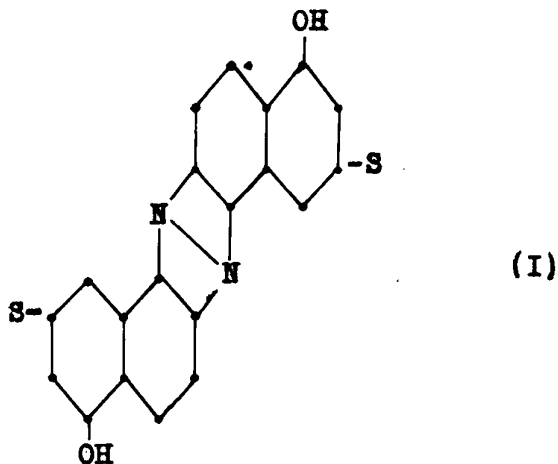


La recurrente ha descubierto, en efecto, que se obtienen colorantes muy parecidos a los que se obtienen por el procedimiento apuntado anteriormente si se hacen actuar sobre la aci-



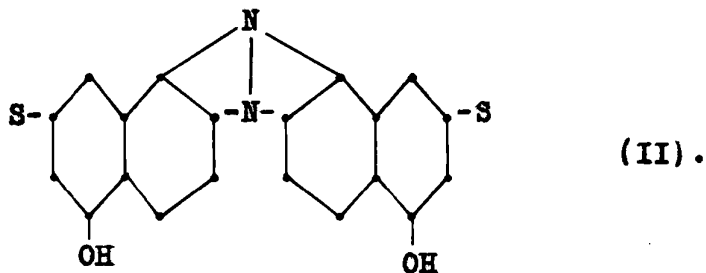
- 3 -

na de fórmula:



los derivados diazoicos o-hidroxilados u o-carboxílicos, y se tratan los colorantes así obtenidos con agentes susceptibles de ceder metales.

Lo mismo puede decirse de los colorantes que se obtienen a partir de la acina, que probablemente tiene por fórmula:



La recurrente ha descubierto, por último, que se obtienen de un modo completamente general materias colorantes dotadas de excelentes propiedades si se tratan con derivados diazoicos o-hidroxilados u o-carboxilados las acinas que derivan de los ácidos 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico y 2-amino-8-oxinaftalen-6-sulfónico, independientemente de si estas acinas contienen uno o dos restos aminonaftólicos, y si luego se transforman las materias colorantes así obtenidas en derivados metalíferos.



- 4 -

Las materias colorantes azoicas metalíferas que constituyen el objeto de la presente invención pueden también producirse en los baños de tintura o sobre fibra, por los procedimientos distintos sugeridos por sus modos de formación y sus propiedades así, como por las propiedades de los productos intermedios.

La acina correspondiente a la fórmula (I) puede obtenerse del modo siguiente: primeramente se trata el ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico con agentes acilantes, de tal modo que solamente el grupo OH quede esterificado, y luego se trata el producto así obtenido con agentes oxidantes.

Los ejemplos que siguen ilustran la presente invención, sin limitarla empero.

EJEMPLO 1

Se combinan en medio alcalino 223,5 partes de ácido 4-cloro-2-aminofenol-6-sulfónico con 239 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico. Terminada la copulación, el colorante es tratado con una solución amoniacal de cobre obtenida a partir de 250 partes de sulfato de cobre cristalizado. Se obtiene así un colorante cuprífero rojo azulado, el cual bajo la influencia del oxígeno del aire se transforma, ya en solución y durante las operaciones de evaporación y desecación, en un nuevo colorante que tiñe el algodón en matices grises extremadamente sólidos. Este colorante puede purificarse por cristalización. Inyectando una corriente de aire a través de la solución de colorante azoico cuprífero en presencia de catalizadores, como por ejemplo de un exceso de cobre, una sal de



vanadio y otros, puede activarse la formación del colorante.

Oxidando el colorante cuprífero por medio de ferricianuro de potasio, un perborato, un persulfato, el superóxido de plomo o un hipoclorito se obtendrá un colorante enteramente análogo.

Igualmente se obtiene un colorante gris partiendo del colorante cuprífero obtenido a su vez a partir del ácido 2-amino-1-fenol-4.6-disulfónico y del ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico. En este caso puede procederse a efectuar la oxidación con bicromato potásico en presencia de ácido acético.

EJEMPLO 2

El colorante correspondiente a 70 partes de nitrito de sodio y obtenido a partir del derivado nitrado del ácido 1-diazo-2-oxinaftalen-4-sulfónico y del ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico se disuelve en 1200 partes de agua, se trata con una solución de fluoruro de cromo, correspondiente a 150 partes de Cr_2O_3 y se transforma en un colorante cromífero verde por cocción con refrigerante ascendente. Después la solución se trata con un exceso de carbonato sódico, se separa por filtración del óxido de cromo, y se trata con una solución de hipoclorito de potasio correspondiente a 100-200 partes de cloro activo. Se evapora y se obtiene, por relar-gage, un polvo negruzco que en baño ácido tiñe la lana y la seda en matices verdes.

EJEMPLO 3

47,4 partes del colorante azoico obtenido a partir del



- 6 -

ácido 4-cloro-2-aminofenol-6-sulfónico y del ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico se disuelven en 1000 partes de agua y se transforman en el derivado complejo de cinc, mediante una solución alcalina de cinc preparada a partir de 28,7 partes de sulfato de cinc y 20 partes de una solución de sosa cáustica de 36° Bé. Por adición de 105 o más partes de cloro activo, bajo forma de hipoclorito alcalino, el color de la solución alcalina vira del rojo azulado al violeta negruzco. Se aísla después el derivado complejo de cinc por neutralización y relargage.

EJEMPLO 4

Se diazoan 213 partes de ácido 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfónico y se copula el diazoico formado, en presencia de carbonato de sodio, con 239 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico. Terminada la copulación se diluye la masa de reacción con 3 veces su volumen de agua y luego se añade, calentando ligeramente, un hipoclorito alcalino que contenga por lo menos 150 partes de cloro activo. El colorante así formado se disuelve en las lejías alcalinas en violeta parduzco oscuro, en solución acética en pardo anaranjado y en el ácido sulfúrico concentrado en negruzco. Tiñe el algodón, en baño que contenga carbonato de sodio, en matices grises que por subsiguiente tratamiento con sales de cobre se transforman en un gris sólido a los ácidos y a la luz. Para transformar substancialmente el colorante en su derivado cuprífero se acidifica la solución de oxidación con ácido acético y se agrega una solución concentrada de 250 partes de sulfato de cobre. Se calienta ligeramente



y se purifica el colorante por sucesivas reprecipitaciones. Se obtiene un polvo negruzco que se disuelve en el agua y en los álcalis diluidos en gris, en el ácido sulfúrico concentrado en azul verdoso y que tinte en matices gris verdosos.

El cuadro siguiente indica los matices de una serie de nuevos productos obtenidos por oxidación de los colorantes metalíferos.

Metales	Componentes de diazoación	Componentes de copulación	Color del producto de partida	Matices obtenidos por teñido del colorante oxidado
1) Cu	ácido 4-cloro-2-aminofenol-6-sulfónico	ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico	rojo azulado	gris azulado
2) Ni	Id.	Id.	Id.	gris
3) Cu	ácido sulfamido-salicílico	Id.	Id.	Id.
4) Cu	ácido 2-aminofenol-4-sulfónico	Id.	Id.	gris rojizo
5) Cu	4-nitro-2-aminofenol	Id.	violeta rojizo	gris rojizo
6) Cu	ácido 2-nitro-2-aminofenol-6-sulfónico	ácido 2-aminofenol-6-sulfónico	violeta rojizo	gris verdoso
7) Cu	ácido 1-diazo-2-oxinaftalen-4-sulfónico nitrado	Id.	violeta	azul verdoso
8) Cu	ácido 2-diazo-1-oxinaftalen-4.8-disulfónico	Id.	Id.	azul
9) Cu	ácido 4-cloro-2-amino-1-fenol-6-sulfónico	ácido 2-amino-8-oxinaftalen-6-sulfónico	Id.	gris
10) Cu	ácido antranílico	ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico	Id.	gris parduzco



Metales	Componentes de diazoación	Componentes de copulación	Color del producto de partida	Matices obtenidos por teñido del colorante oxidado
11) Cr	5-nitro-2-amino-1-naftol	ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico	azul	verde azulado
12) Cu y Cr	ácido 4-cloro-2-amino-1-fenol-6-sulfónico	Id.	violeta azulado	gris azulado
13) Cr	ácido sulfamido-salicílico	Id.	violeta	gris rojizo
14) Cr	ácido o-amino-fenol-4-sulfónico	Id.	Id.	gris azulado
15) Cr	ácido 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfónico	Id.	violeta azulado	gris azulado
16) Cr	ácido 2-diazo-1-oxinaftalen-4.8-disulfónico	Id.	azul	gris azulado
17) Cu	colorante azoico obtenido a partir del ácido 4-cloro-2-amino-fenol-1-sulfónico + ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico (alc.)	Id.	azul	gris
18) Cu	5-nitro-2-amino-fenol	ácido 2-amino-5-oxinaftalen-1.7 disulfónico	azul	gris azulado

EJEMPLO 5

47,2 partes del ácido 5.5'-dioxi-1.2'.1'.2-dinaftacin-7.7'-disulfónico (I) se disuelven en 500 partes de agua, se adicionan de 25 partes de carbonato de sodio y se unen al diazoico obtenido a partir de 45 partes de ácido 4-cloro-2-aminofenol-6-



sulfónico. El colorante se precipita por relargage. Cuando el diazoico ha desaparecido se obtiene un polvo oscuro que se disuelve en el ácido acético diluido con una coloración rojo anaranjada, en los álcalis diluidos en azul y en el ácido sulfúrico concentrado con una coloración negro verdosa. Tíñe el algodón en baño alcalino que contenga sal de Glauber, con matices azules que por tratamiento con sales de cobre dan un gris azulado.

En lugar de formar el colorante cuprífero sobre la fibra puede prepararse en substancia, y para ello puede disolverse el colorante del párrafo anterior en 3000 partes de agua y añadir a la ebullición 50 partes de sulfato de cobre. El colorante se aísla por relargage. Forma un polvo oscuro que se disuelve en el agua y en los álcalis diluidos con una coloración verde azulada oscura y en el ácido sulfúrico concentrado con una coloración negruzca. Este colorante, que probablemente es de constitución idéntica o muy parecida al colorante del primer párrafo del ejemplo 1, tíñe, como el mismo, el algodón y la seda viscosa con matices grises muy llenos.

El colorante cromífero correspondiente, obtenido por ejemplo a partir del fluoruro de cromo, se disuelve en el ácido sulfúrico concentrado con coloración parduzca y tíñe el algodón y la seda artificial, así como la seda viscosa, en baño que contenga carbonato de sodio, dando matices gris verdosos, y produce los mismos matices sobre lana y seda en baño ácido.

El colorante obtenido a partir del ácido 4-nitro-2-amino-fenol-6-sulfónico tíñe el algodón con matices gris verdosos, el derivado cuprífero correspondiente tíñe el algodón con matices



gris verdosos, el colorante cromífero correspondiente produce en baño alcalino matices verde oliva sobre el algodón y la seda viscosa, en baño ácido igualmente verde oliva sobre la seda y la lana, mientras que el colorante que contiene a la vez cobre y cromo tiñe el algodón en matices gris verdosos.

EJEMPLO 6

Se disuelven 12 partes de ácido 5.5'-dioxi-1.2'.1'.2-dinaftacin-7.7'-disulfónico (I), con auxilio de 4 partes de carbonato de sodio, en 200 partes de agua y se añaden además 10 partes de bicarbonato sódico. Después se agrega el diazoico obtenido a partir de 11 partes de ácido 1-diazobenceno-4-sulfónico. El nuevo colorante, precipitado por relargage, se presenta en forma de un polvo obscuro que se disuelve en el agua con coloración pardo rojiza, en una lejía de sosa cáustica y en los álcalis diluidos con coloración azul violáceo y en el ácido sulfúrico concentrado con coloración verde. Tiñe la lana y la seda en baño ácido dando matices rojo parduzcos.

El colorante correspondiente obtenido a partir de la p-nitranilina se disuelve en el agua con coloración parda, en el carbonato de sodio con coloración violeta azulado y en la sosa cáustica diluida con coloración azul verdoso. En baño ácido tiñe la lana y la seda en matices pardos, y en baño alcalino produce matices oliva sobre el algodón.

EJEMPLO 7

47 partes del ácido 5.5'-dioxi-1.1'.2'.2-dinaftacin-7.7'-disulfónico (II) (obtenido por ejemplo por descomposición, bajo



la influencia de ácidos, del producto de copulación, en medio ácido, del ácido 5.5'-dioxi-2.2'-dinaftilamin-7.7'-disulfónico con el ácido diazobenceno sulfónico) se disuelven en 500 partes de agua con auxilio de 10,5 partes de carbonato de sodio y se copulan luego, en presencia de bicarbonato sódico o de acetato de sodio, con el diazoico obtenido a partir de 44 partes de 4-nitro-1-aminobenceno-2-sulfónico. Después de la copulación se aísla el colorante por relargage y se seca. Forma un polvo obscuro que se disuelve en el agua con coloración rojo azulada, en los álcalis diluidos con coloración azul violácea y en el carbonato sódico diluido con coloración violeta. En el ácido sulfúrico concentrado se disuelve en verde, y tiñe la lana en baño ácido produciendo matices pardo rojizos y el algodón en baño alcalino dando matices rojo violáceos.

Si se reemplazan las 44 partes del ácido 4-nitro-1-aminofenol-2-sulfónico diazoado por 45 partes del ácido 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfónico, se obtendrá un colorante que se disuelve en los álcalis diluidos con una coloración negro verdosa y en el ácido sulfúrico concentrado con una coloración verde azulada. Tiñe el algodón con matices gris verdosos que bajo la influencia de las sales de cobre se transforman en un gris rojizo sólido. Si se tiñe en presencia de sales de cromo, se obtendrá sobre el algodón un verde grisáceo. Sobre lana se obtiene un verde negruzco, que por cromatado ulterior se vuelve más sólido, y que por encobrado vira al gris.

Como es natural, por los métodos habituales se puede transformar este colorante en un derivado cuprífero o en un derivado cromífero. El primero se disuelve en el agua con coloración



- 12 -

violeta rojiza, en una lejía diluida de carbonato sódico con coloración violeta azulado y en el ácido sulfúrico concentrado con coloración azul verdoso. Tiñe el algodón y la seda artificial, del mismo modo que la seda viscosa, con matices grises muy sólidos y muy uniformes, y la lana con matices grises. El segundo se disuelve en el agua con coloración gris azulado, en los álcalis diluidos con coloración verde azulada, en el ácido sulfúrico concentrado con coloración verde; tiñe el algodón y la seda artificial, así como la seda viscosa, con matices gris verdosos también muy sólidos y uniformes, y la lana en verde.

Se obtendrán colorantes algo menos solubles reemplazando el ácido 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfónico por el 4-nitro-2-amino-1-fenol, y también otros colorantes sirviéndose de los ácidos 4-cloro-2-amino-1-fenol-6 ó 5 sulfónicos.

EJEMPLO 8

33 partes del ácido 4-oxi- α - β -naftofenoacin-2-sulfónico (obtenido por ejemplo por descomposición en medio ácido del ácido 1-(4'-sulfo-azobenceno-2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico) se disuelven en 450 partes de agua con auxilio de 5,5 partes de carbonato sódico. Después se añaden sucesivamente 16 partes de bicarbonato sódico, hielo y el diazoico obtenido a partir de 12,3 partes de o-anisidina. El colorante, que se forma rápidamente, se filtra y seca. Se presenta en forma de un polvo oscuro que se disuelve en el ácido sulfúrico concentrado con coloración verde negruzca. Tiñe la lana en baño ácido dando matices pardos sólidos.

Se obtiene un colorante análogo reemplazando la o-anisidina



por una cantidad equivalente de p-nitranilina. El ácido sulfanílico da un pardo rojizo, y el ácido p-nitranilin-o-sulfónico produce un pardo violáceo.

EJEMPLO 9

Se disuelven 30 partes del ácido 4-oxi- α - β -naftofenoacina-2-sulfónico en 350 partes de agua con auxilio de 25 partes de carbonato sódico y se añade, a 8-10° C., el diazoico obtenido a partir de 22 partes de ácido 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfónico. Al cabo de algunas horas queda terminada la copulación y el colorante puede aislarse por relargage. Forma un polvo oscuro que se disuelve en el ácido acético diluido con coloración anaranjada, en una lejía de carbonato de sodio con color violeta pardo negruzco acompañada de dicroísmo y en el ácido sulfúrico concentrado con coloración verde; tiñe la lana en baño ácido dando matices negro verdosos, que por tratamiento con sal de cobre dan matices negro violáceos y por cromatado verde oscuro. Tiñe el algodón con matices grises que por encobrado dan un violeta sólido. En presencia de sales de cromo el algodón es teñido con matices verde oliva.

Puede transformarse este colorante en un colorante cromífero haciéndolo cocer por algún tiempo con una solución de fluoruro de cromo que corresponda a 16 partes de Cr_2O_3 . El colorante cromífero aislado por relargage forma un polvo negruzco que se disuelve en el agua con coloración violeta pardo negruzca, en una solución de carbonato sódico al 10% con coloración negro verdosa y en el ácido sulfúrico concentrado con coloración pardo aceitunado. La lana y la seda son teñidas con matices verdes,



mientras que el algodón y la seda artificial, así como la seda viscosa, con matices gris verdosos, uniformes y sólidos.

El colorante cuprífero correspondiente se disuelve en el agua y en los álcalis diluidos con color rojo violáceo y en el ácido sulfúrico con verde. Tíñe el algodón y la seda artificial, así como la seda viscosa, con matices violados.

El colorante níquelífero correspondiente se disuelve en el agua con coloración violeta rojiza, en los álcalis diluidos con coloración violeta parduzca y en el ácido sulfúrico concentrado con coloración verde; tíñe el algodón con matices violeta grisáceos.

En lugar del ácido 4-oxi- α - β -naftofenoacin-2-sulfónico puede emplearse el ácido 4-oxi- α - β -nafto-10-tolacin-2-sulfónico, con parecidos resultados.

EJEMPLO 10

34 partes del ácido 4-oxi- α - β -nafto-10-tolacin-2-sulfónico se disuelven en 5,5 partes de carbonato sódico y 300 partes de agua, y después de agregar 30 partes de acetato sódico se adicionan 14 partes de ácido antranílico diazoado. Terminada la copulación se aísla el colorante, que forma un polvo parduzco, soluble en el agua con coloración pardo rojiza, en los álcalis diluidos con coloración roja y en ácido sulfúrico concentrado con coloración verde. Tíñe la lana en baño ácido dando matices rojo burdeos que por encobrado se vuelven más sólidos; sobre algodón y en presencia de cromo se obtiene un tinte pardo.

El colorante cuprífero correspondiente obtenido del modo



- 15 -

habitual forma un polvo obscuro que se disuelve en el agua con una coloración roja, en el carbonato sódico diluido con coloración rojo azulada y en el ácido sulfúrico con coloración verde. Sobre fibra vegetal se obtienen matices violetas.

EJEMPLO 11

Se disuelven 239 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico en 300 partes de una solución de sosa cáustica al 30% y 700 partes de agua, se añaden 224 partes de cloruro de ácido p-toluolsulfónico y se calienta a 95° hasta que este último haya desaparecido. Después se enfría hasta 18°, se añade una solución de hipoclorito alcalino, correspondiente a 105-130 partes de cloro activo, y se regula la temperatura, por adición de hielo, de modo que se conserve entre 20 y 25°. El éster di-p-toluolsulfónico del ácido 5.5'-dioxi-1.2.2'.1'-dinaftacin-7.7'-disulfónico se precipita en forma de un cuerpo amarillo, cristalino, que se aísla por relargage. Se obtiene el ácido dioxiacindisulfónico por saponificación con 1000 partes de una solución de sosa cáustica al 5%, a la temperatura de ebullición. Esta nueva acina se disuelve en los ácidos diluidos y en el agua con una coloración amarilla, en los álcalis diluidos con coloración roja y en el ácido sulfúrico concentrado con coloración verde. Por adición de agentes de reducción a la solución alcalina se obtiene la dihidroacina, que se disuelve con una coloración anaranjada. El ácido dioxiacindisulfónico obtenido a partir del ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico puede combinarse una o dos veces con los diazoicos.

En lugar del ácido 2.5.7-aminonaftolsulfónico arriba men-



cionado puede emplearse el ácido 2-amino-8-oxinaftalen-6-sulfónico para obtener, operando del mismo modo, el ácido 8.8'-dioxi-1.2.2'.1'-dinaftacin-6.6'-disulfónico. Es difícilmente soluble en el agua con una coloración amarilla, en los álcalis diluidos con coloración roja, y en el ácido sulfúrico concentrado se obtiene una solución verde. En el hidrosulfito alcalino se obtiene la solución naranja del derivado de la dihidroacina.

Obvio es decir que para la preparación de estas acinas pueden protegerse los grupos OH por otros agentes de esterificación, y también que el hipoclorito puede reemplazarse por otros agentes de oxidación.

EJEMPLO 12

Los colorantes cupríferos que se derivan por una parte del ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico como componente de copulación y por otra parte de aminofenoles diazoados, como por ejemplo el ácido 4-cloro-2-diazo-1-fenol-6-sulfónico, el ácido 4-nitro-2-diazo-1-fenol-6-sulfónico y el ácido 2-amino-2-diazo-1-fenol-4-sulfónico, tienen, como se sabe, el algodón en violado. Si se añade un agente oxidante al baño de tintura se obtendrán colorantes grises. Por ejemplo se procederá como sigue:

Se prepara un baño de tintura con 400 partes de agua, 0,3 partes de un colorante cuprífero y 0,3-1 parte de ferricianuro potásico o una cantidad correspondiente de agua oxigenada y 0,5 partes de carbonato sódico. Se introducen 10 partes de algodón a 20-30°, se eleva lentamente la temperatura hasta la ebullición y se mantiene esta temperatura durante unos 3/4 de horas. Entretanto se añadirán de 1 a 2 partes de sal común o sal de Glauber.



- 17 -

Luego se enjuaga con agua caliente y se jabona ligeramente. Se obtienen matices de un gris más o menos verdoso o más o menos rojizo dotados de excelentes propiedades de solidez.

Para el estampado se empasta el colorante metalífero con un espesante de almidón y goma tragacanto y se añade clorato sódico. Después del estampado se vaporiza durante 3/4 de hora a 3/4 de atmósfera de presión, y se jabona.

EJEMPLO 13

Se humedecen cuidadosamente 100 partes de lana en 200 partes de agua. Entre tanto se disuelven 2 partes del colorante obtenido por oxidación del colorante cromífero obtenido a partir del derivado nitrado del ácido 2-diazo-1-oxinaftalen-4-sulfónico y del ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico en 10 a 15 partes de agua hirviendo y se añade esta solución al baño de tintura calentado a 80°. Luego se añaden 3 partes de ácido sulfúrico y 10% de sal de Glauber y se introduce la mercancía. Se lleva el baño a la ebullición y se hace hervir durante 20 a 30 minutos. Se añaden otras 3 partes de ácido sulfúrico, se continúa hirviendo durante 20 a 30 minutos, se agregan todavía 3 partes de ácido sulfúrico y se hierve por espacio de media hora. Después del teñido se enjuaga la lana cuidadosamente, y se obtienen matices verdes sólidos.

EJEMPLO 14

Se prepara un baño de tintura mediante 2 partes del colorante obtenido por combinación del ácido 5.5'-dioxi-1.2'.2.1'-dinaftacin-7.7'-disulfónico y 2 moléculas del ácido 4-cloro-2-



- 18 -

diazo-1-fenol-6-sulfónico. Se introducen entre 30 y 40^o 100 partes de algodón y se calienta poco a poco en el transcurso de 30 a 45 minutos hasta la ebullición y se tiñe durante el mismo espacio de tiempo, después se enjuaga y se trata por un segundo baño durante 1/2 hora a 60-70^o con 2 partes de sulfato de cobre cristalizado y 1 a 2 partes de ácido acético. Luego se enjuaga y se seca, obteniéndose matices grises completamente sólidos.

Si se tiñe en presencia de cobre se obtiene un resultado análogo.

Reemplazando el sulfato de cobre por el fluoruro de cromo se obtendrán matices gris verdosos asimismo muy sólidos.

EJEMPLO 15

Se humedecen cuidadosamente 100 partes de seda con 200 partes de agua. Se añaden al baño de tintura calentado a 60^o 4 partes de ácido acético al 40% y 2 partes del colorante obtenido por oxidación del colorante cuprífero derivado a su vez del producto de la copulación del ácido 2-diazo-1-aminonaftol-6-sulfónico con el ácido 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico en medio alcalino, previamente disueltas en 10 a 15 partes de agua. Se introduce la seda y se tiñe durante 15 minutos a 60^o, se eleva la temperatura hasta 80-85^o, se añaden otras 2 a 4 partes de ácido acético y se tiñe todavía por espacio de 30 a 45 minutos a esta temperatura. Se enjuaga y se seca, obteniéndose matices grises muy sólidos.

EJEMPLO 16

Se prepara un baño que contenga por litro 18 gramos de ácido



- 19 -

5.5'dioxi-1.1'.2'.2-dinaftacin-7.7'-disulfónico, 50 com. de sosa cáustica del 40% y se añaden 5 gramos de hidrosulfito sódico, lo que provoca la reducción de la acina a hidroacina. El algodón se impregna con este baño durante 1/4 de hora y después se enjuaga, lo que provoca la reoxidación y la reconstitución de la acina. Luego se copula sobre la fibra y se trata, en caso conveniente, simultáneamente o después de la copulación, con agentes metalizantes.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva, se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un procedimiento para la preparación de materias colorantes azoicas metalíferas que contienen muy probablemente un núcleo acínico, que consiste en tratar las materias colorantes o-oxi-azoicas y o-oxicarboxílicas que se derivan de los ácidos 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico u 8-oxinaftalen-6-sulfónico con agentes metalizantes y agentes oxidantes.

2.- Un procedimiento para la preparación de materias colorantes del mismo carácter que las del párrafo anterior, caracterizado por la copulación de acinas que por lo menos contienen una vez el resto de los ácidos 2-amino-5-oxinaftalen-7-sulfónico u 8-oxinaftalen-6-sulfónico con diazoicos o-hidroxi-lados u o-carboxilados, y tratando después los colorantes así obtenidos con agentes metalizantes.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren con la esencialidad del objeto de la patente, definida en las an-



- 20 -

teriores reivindicaciones, cual objeto es:

"Un procedimiento para la producción de nuevas materias colorantes metalíferas y de sus productos intermedios".

Consta la presente memoria de veinte hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 12 de Julio de 1929.

P. p. de la: SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUIMICA EN BASI-
LEA,