

169976



cos, tetrazontando y reuniendo los compuestos tetrazoicos obtenidos con dos moles de componentes finales, iguales o distintos, copulables una sola vez, conteniendo grupos hidróxicos, pudiendo contener asimismo grupos azoicos.

5. Se llega igualmente a los mismos colorantes, si se convierte en los colorantes disazoicos primarios, según la fórmula anterior, en los cuales significan una Z un grupo nítrico, y la otra Z un grupo acilamínico, primero un radical Z en el grupo amínico, diazotando éste, copulando el compuesto diazodisazoico obtenido con uno de los componentes finales según la definición, y transformando acto seguido el otro radical Z en el grupo amínico, diazotando otra vez y reuniendo el compuesto diazoico así obtenido con el mismo u otro componente final según la definición.
- 10.
15. Como grupos que forman complejos metálicos, en posición orto respecto al grupo azoico, o al Z en la fórmula anterior, se mencionan: grupos carboxílicos, grupos alcoxi-que, en caso dado, pueden estar también sustituidos- o, eventualmente, grupos hidroxílicos.
20. Como componentes finales conteniendo grupos hidroxílicos, copulables únicamente una sola vez, pueden emplearse: derivados de ésteres del ácido β -cetocarboxílico, como 1-fenil-3-alquil-, -aril-, ó -carboxi-5-pirazolones, e anilidas del ácido β -cetocarboxílico y sus productos de sustitución,
25. ácidos salicílicos y sus homólogos copulables, 1-, ó 2-oxinaftalina y sus compuestos de sustitución que únicamente copulan una sola vez, como ácidos oxinaftalinasulfónicos, o respectivamente -carboxílicos, ácidos aminoxinaftalinasulfónicos, y sus derivados acilados, alquilizados o arilados en el nitrógeno, o
30. colorantes monoazoicos, aptos para la copulación, como son obte-



169976

nidos, verbigracia, por copulación ácida de compuestos diazoicos con ácidos aminooxinaftalinamono-, ó -disulfónicos.

Los colorantes obtenibles según el presente procedimiento tiñen fibras celulósicas, como algodón, lino, ramio, cáñamo,

5. o yute, o respectivamente, materias fibrosas de celulosa regenerada, verbigracia, lanas celulósicas, o sedas artificiales, según los métodos usuales para colorantes directos, en matices que varían de un gris que tira al verde, a un gris que tira al rojo. Se obtienen coloraciones particularmente valiosas, a
10. prueba de lavado, si se someten las fibras después del teñido a un tratamiento posterior con un medio que desprende metal. Este tratamiento posterior puede efectuarse en el baño tintóreo, o en baño nuevo, con las sales cúpricas de costumbre, como verbigracia, sulfato de cobre, o acetato de cobre, en medio neutral, o ligeramente ácido. Asimismo, se pueden emplear, en
15. caso dado, compuestos de cobre resistentes a los álcalis, como son obtenidos, verbigracia, en la transformación de sulfato de cobre con tartrato sódico en baño alcalino de sosa.

20. Son obtenidos teñidos de la misma resistencia al lavado, si en lugar de los compuestos de cobre mencionados, se tratan las coloraciones posteriormente, según métodos conocidos, con otros medios que desprenden metal, como verbigracia, sales de cromo, cobalto, manganeso o níquel. En vez de un solo compuesto que desprenda metal, pueden emplearse ventajosamente para el
25. tratamiento posterior, mezclas de dos o varias de las sales de metales pesados arriba citadas.

30. En el tratamiento ulterior con medios que desprenden metal, las coloraciones son variadas sólo de un modo insignificante en su matiz, en su resistencia al lavado y a la acción de la luz; en cambio, son mejoradas considerablemente.

169976



Los colorantes obtenidos según el invento, en caso dado, pueden ser transformados también en substancia, según procedimientos conocidos, en baños ácidos, neutral, o amoniacal, con medios que desprenden cobre, en el compuesto de complejo cúprico. Al efecto resulta posible, asimismo, tratar colorantes dos veces metalizables, sólo con un mol del medio que desprende cobre; emplear para el tejido los compuestos no cobreados completamente, y tratar las coloraciones posteriormente con un medio que desprende cobre u otro metal.

5.

10.

EJEMPLO 1.-

13,8 partes de 1-amino-4-nitrobenzol son disazotados como de costumbre, y copuladas en medio ácido mineral con 31,9 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico.

15.

Se alcaliniza con sosa excesiva, y se reúne el colorante monoazoico obtenido con una disolución diazoica, obtenida a base de 18,2 partes de ácido 5-nitro-2-aminobenzoico, 6,9 partes de nítrico sódico, y la necesaria cantidad de ácido clorhídrico.

20.

El colorante disazoico terminado de formarse, se va segregando en cristales que broncean. Se separa por filtración, se diluye en la requerida cantidad de agua y se reduce a 35° con 23,4 partes de sulfuro de sodio. El colorante diaminodisazoico, separado mediante ácido clorhídrico, es diluido en disolución de sosa, separado por filtración del azufre formado, mezclado con 13,8 partes de nitrito sódico, e introducido, a gotas, en

25.

ácido clorhídrico diluido excesivamente. Después de unas cuantas horas, queda terminada la formación del compuesto tetrazoico. Este es reunido con 80,6 partes del colorante monoazoico obtenido por copulación ácida de ácido 1-amino-4-oxibenzol-3-carboxílico diazotado con ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-

30.

-sulfónico, en presencia de 80 partes de sosa. Después de algún

169976



tiempo, queda terminada la copulación, quedando segregado el colorante hexaquisazoico. Este es separado por filtración, lavado con aguas salinas diluídas y secado. Forma un polvo oscuro, que se diluye en agua con un azul que tira al rojo, y en ácido sulfúrico concentrado con un gris azulado. Tiñe fibras de celulosa natural o regenerada, en tintes grises, cuyos matices apenas son alterados durante el tratamiento posterior con sulfato de cobre, o sulfato crómico, pero que son mejorados esencialmente respecto de sus resistencias a la humedad.

5. Si se substituye el colorante monoazoico, obtenido por copulación ácida de ácido 1-amino-4-oxibenzol-3-carboxílico diazotado con ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, por otro a base de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y ácido 2-amino-benzoico diazotado, ácido 5-cloro-2-aminobenzoico, o
10. ácido 5-nitro-2-aminobenzoico, o por otro a base de ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico y ácido 5-nitro-2-aminobenzoico diazotado, se obtienen colorantes de propiedades similares que tiran más al azul.

EJEMPLO 2.-

20. El compuesto diazoico de 19,4 partes de ácido 2-acetilamino-5-aminobenzoico es copulado en solución ligeramente ácidomineral, a temperatura ordinaria, con 31,9 partes de 1-amino-8-oxinaftalina-4,6-disulfónico. El colorante monoazoico terminado de formarse, es mezclado alcalinosódico con un com-
25. puesto diazoico, preparado a base de 18 partes de 4-acetilamino-2-amino-1-metoxibenzol. El colorante diazoico obtenido es separado, diluído en agua caliente, saponificado por calentamiento con lejía de sosa acuosa, y aislado mediante ácido clorhídrico. Se diluye con sosa, mezclando con 13,8 partes de
30. nitrito sódico y virtiendo al frío 72 partes de ácido clorhí-

169976



drico concentrado. Después de terminada la tetrazotación se copula con 68,6 partes de ácido 2-benzoilamina-8-oxinaftalina-6-sulfónico en presencia de sosa excedente, y se aísla el colorante mediante sal común.

5. Para la utilización del cobre, se diluye el colorante tetraquisazoico en la necesaria cantidad de agua caliente, agregando de golpe una disolución de 50 partes de sulfato de cobre cristalizado. Se mantiene durante un tiempo prolongado, a temperatura de ebullición, y se aísla del modo usual el colorante cuprífero. Es un polvo oscuro, que tinte algodón y fibras de celulosa regenerada, según los métodos valederos para colorantes directos, en matices grises de buena solidez a la luz.

EJEMPLO 3.-

15. Se hace afluir al frío a un compuesto diazoico a base de 18,2 partes de ácido 5-nitro-2-aminobenzoico, 6,9 partes de nitrito sódico, y 30 partes de ácido clorhídrico concentrado, por el espacio de dos horas, una solución de 31,9 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico en 250 partes de agua. Cuando el colorante monoazoico haya quedado terminado de formarse, se alcaliniza con sosa excedente, y se reúne con un compuesto diazoico, preparado del modo usual, a base de 18 partes de 4-acetilamino-2-amino-1-metoxibenzol. El colorante diazoico es precipitado por medio de un 10 % de sal común, separado por filtración, diluido en agua, y reducido con 11,7 partes de sulfuro sódico. El colorante aminoacetilaminodisazoico es precipitado mediante ácido clorhídrico y separado por filtración. Para la diazotación, es diluido con sosa, separado mediante filtración del azufre que se ha originado, mezclado con 6,9 partes de nitrito sódico, y vertido al frío sobre 50 partes de

169976



5. ácido clorhídrico concentrado. Después de haberse formado el compuesto diazoico se copula con 18,8 partes de ácido 1-oxinaftalina-2-carboxílico, en presencia de sosa excedente. El colorante trisazoico segregado es separado, por filtración, y saponificado por cocción con lejía de sosa acuosa. El colorante aminotrisazoico, aislado mediante ácido clorhídrico, es diluido con sosa, mezclado con 6,9 partes de nitrito sódico y diazotado, vertiendo de golpe 50 partes de ácido clorhídrico concentrado.

10. El compuesto diazoico es copulado con una solución de 40,3 partes de colorante monoazoico, obtenido por copulación ácida de ácido 1-amino-4-oxibenzol-3-carboxílico diazotado con ácido 2-amino-5-ixonaftalina-7-sulfónico, y 40 partes de sosa en 500 partes de agua. El colorante pentaquisazoico es separado por filtración y secado. Representa un polvo oscuro que se diluye en agua y en ácido sulfúrico concentrado, con un color gris azulado y que tiñe fibras celulósicas en matices grises neutrales que acusan, después de un tratamiento con sulfato de cobre, muy buenas resistencias a la humedad.

EJEMPLO 4.

20. 51,2 partes del colorante monoazoico obtenido en solución ácida, según se describe en el ejemplo 3, a base de ácido 5-nitro-2-aminobenzoico diazotado y ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico, son reunidas en presencia de sosa excedente con el compuesto diazoico, preparado del modo usual de 16,8 partes de 5-nitro-2-amino-1-metoxibenzol. El colorante diazoico aislado es reducido a 35° con una disolución de 23,4 partes de sulfuro sódico y separado con ácido clorhídrico. Para la tetrazotación se diluye, mediante sosa, el colorante diaminodisazoico obtenido, se separa por filtración del azufre que se ha originado, mezclándose con 13,8 partes de nitrito sódico y añadiendo



24

169976

en frío, de golpe, 72 partes de ácido clorhídrico concentrado.

La tetrazotación queda terminada después de unas cuantas horas,

Se copula con 37,6 partes de ácido 1-oxinaftalina-2-carboxílico

en presencia de 80 partes de sosa. Después de algún tiempo,

5. es separado, por filtración, el colorante tetraquisazoico segregado, y secado. Forma un polvo negro, se diluye en agua con un color gris verdoso, y en ácido sulfúrico concentrado con azul, y tiñe fibras de celulosa natural o regenerada en matices grises
10. que, al ser tratados posteriormente con sales de cobre, cromo o cobalto, son mejorados esencialmente respecto de su resistencia a lavado y agua, sin variar considerablemente en su matiz.

169976

C u a d r o



Compuesto de 1-amino-8-oxinaftalina	Compuesto diazoico de copulacion ácida de	Compuesto diazoico de copulacion alcalina de	Componentes finales	Matiz de la coloración tratada posteriormente con cobre sobre fibras celulósicas
Acido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico	Acido 5-nitro-2-aminobenzoico	Acido 5-nitro-2-aminobenzoico	3-metil-5-pirazolón	gris verdoso
"	3-nitro-1-aminobenzol	5-nitro-2-amino-1-metoxibenzol	Acido 1-oxinaftalina-2-carboxílico	gris
ácido 1-amino-8-oxinaftalina-4,6-disulfónico	ácido 5-acetil-amino-2-aminobenzoico	4-acetilamino-2-amino-1-metoxibenzol	2-oxinaftalina	gris
ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico	ácido 5-nitro-2-aminobenzoico	5-nitro-2-amino-1-metoxibenzol	anilida acetocética	gris verdoso
"	4-nitro-1-aminobenzol	ácido 5-nitro-2-aminobenzoico	ácido salicílico	gris verdoso
"	ácido 5-nitro-2-aminobenzoico	"	ácido 2-benzoilamino-8-oxinaftalina-6-sulfónico	gris rojizo
"	"	"	ácido 5-nitro-2-aminobenzoico → ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico (ácido)	gris azulado
"	"	4-acetilamino-2-amino-1-metoxibenzol	ácido 1-oxinaftalina-2-carboxílico + ácido 2-oxinaftalina-6-sulfónico	gris
"	ácido 2-nitro-5-aminobenzoico	ácido 2-nitro-5-aminobenzoico	ácido 1-amino-4-oxibenzol-3-carboxílico → ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico (ácido)	gris

169976

Guadro



Compuesto de 1-amino-8-oxinaftalina	Compuesto diazoico de copulación ácida de	Compuesto diazoico de copulación alcalina de	Componentes finales	Matiz de la coloración tratada posteriormente con cobre sobre fibras celulósicas
ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico	4-nitro-1-aminobenzol	2-acetilamino-5-amino-1-metoxibenzol	ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalina-7-sulfónico	gris violeta
ácido 1-amino-8-oxinaftalina-4,6-disulfónico	ácido 2-acetilamino-5-aminobenzoico	"	fenilmetilpirazolón	gris verdoso
"	2-nitro-5-amino-1-metoxibenzol	2-nitro-5-amino-1-metoxibenzol	ácido 2-oxinaftalina-3-carboxílico	gris
"	"	3-nitro-1-aminobenzol	ácido 2-benzilamino-8-oxinaftalina-6-sulfónico	gris rojizo
ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico	"	5-nitro-2-amino-1-metoxibenzol	2-oxinaftalina	gris
"	ácido 5-nitro-2-aminobenzoi-co	5-nitro-2-amino-1,4-dimetoxibenzol	ácido 2-oxinaftalina-3-carboxílico	gris
"	ácido 2-nitro-5-aminobenzoico	ácido 5-nitro-2-aminobenzoico	ácido 1-amino-4-oxibenzol-3-carboxílico → ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico (ácido)	gris
ácido 1-amino-8-oxinaftalina-4,6-disulfónico	ácido 2-acetilamino-5-aminobenzoico	4-acetilamino-2-amino-1-metoxibenzol	fenilmetilpirazolón	gris verdoso

169976

C u a d r o



Compuesto de 1-amino-8-oxinaftalina	Compuesto diazoico de copulación ácida de	Compuesto diazoico de copulación alcalina de	Componentes finales	Matiz de la coloración tratada posteriormente con cobre sobre fibras celulósicas
ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico	ácido 2-nitro-5-amino-benzoico	4-acetilamino-2-amino-1-metoxibenzol	ácido 2-benzoilamino-8-oxinaftalina-6-sulfónico + ácido 1-oxinaftalina-2-carboxílico	gris rojizo

169976



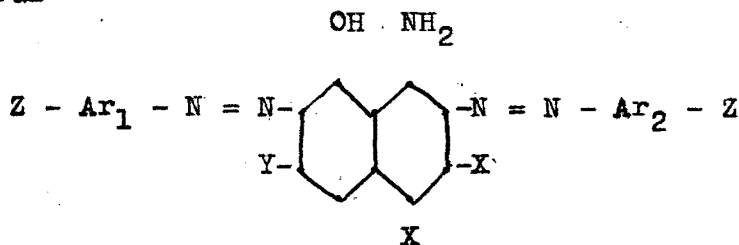
NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente suiza N° 92.973, depositada el día 25 de Mayo de 1944, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5.

1ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazóicos metalizables, caracterizado esencialmente porque se transforman colorantes disazoicos primarios de la fórmula general

10.



en la cual significan uno de los dos sustituyentes

15.

X el grupo sulfácido, y el otro hidrógeno,

Y un grupo sulfácido, o hidrógeno, y

Ar₁ y Ar₂ radicales aromáticos, los cuales contienen, a lo menos, un grupo que forma un complejo metálico, y de los que cada uno contiene

20.

un radical

Z

transformable en un grupo amínico diazotable, en los colorantes diaminodisazoicos, tetrazotando éstos y reuniendo los compuestos tetrazoicos obtenidos con dos moles de componentes finales, iguales o distintos, copulables una sola vez, conteniendo grupos hidróxicos, pudiendo contener asimismo grupos azoicos.

25.

169976



24

2^a.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazóicos metalizables, según la anterior reivindicación, caracterizado porque en los colorantes disazoicos primarios, de acuerdo con la fórmula indicada anteriormente, en los cuales significan una Z un grupo nítrico, y la otra Z un grupo acilamínico, se convierte primero un radical Z en el grupo amínico, diazotando éste, copulando los compuestos diazodisazoicos obtenidos con uno de los componentes finales según la definición, y transformando después el otro radical Z en el grupo amínico, diazotando una vez más, y reuniendo los compuestos diazoicos así obtenidos con el mismo u otro componente final según la definición.

3^a.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazóicos metalizables.

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

Madrid, a 24 de Mayo de 1945.-

J.R. GEIGY A.-G.

p.a.