

184430

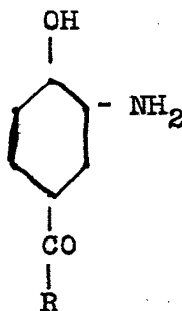

 PATENTE  
 DE

INYENCION 184430

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS AZOCOLORANTES",  
 a favor de la razón social suiza CIBA Société Anonyme, domiciliada  
 en Basilea (Suiza).

## MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se obtienen valiosos azocolorantes  
 nuevos, si se une diazocompuestos de aminas de la fórmula general



10. en la cual R significa un radical alquilo o -arilo, con compo-  
 nentes de copulación que copulan en posición vecina con respecto  
 a un grupo hidroxilo, haciendo reaccionar eventualmente con los  
 colorantes así obtenidos, medios que ceden metales.

15. Los compuestos que corresponden a la fórmula antes indicada  
 pueden ser preparados, vg., por reducción, por ejemplo por reducción

184430 -2



catalítica de los nitrocompuestos respectivas. Tales nitrocompuestos están descritos, vg. en el Journal of the American Chemical Society, Tomo 68, página 872 (1946), y en la patente norteamericana nº 1654287.

5. Como Ejemplos de aminocompuestos que corresponden a la fórmula anterior, y que en el presente procedimiento pueden usarse ventajosamente como materias de partida, se citan: 3-amino-4-oxi-1-acetofenona, (3-amino-4-oxi-fenil)-n-propilcetona, (3-amino-4-oxi-fenil)-n-butil-cetona, (3-amino-4-oxi-fenil)-n-amil-cetona, 3-amino-4-oxi-10. -2'-carboxi-difenil-cetona.

- Los componentes de copulación que según el presente procedimiento sirven de materias de partida, pueden deber su aptitud para la copulación vg. a un grupo hidroxilo aromático, o a un grupo cetometileno, apto para reaccionar. Según la determinación 15. del componente de copulación se pueden preparar de esta manera vg. monoazocolorantes metalizables, difícilmente solubles, hasta insolubles, en agua; solubles en lacas de éster celulósico; o monoazocolorantes hidrosolubles, de preferencia, conteniendo 20. grupos ácido sulfónicos y, en primera línea, los que son adecuados para teñir fibras animales; y, asimismo, azocolorantes propios para teñir materiales que contienen celulosa, vg. tales que tienen varios grupos azo, de preferencia, colorantes disazoicos.

- Para la preparación de monoazocolorantes, difícilmente solubles y hasta insolubles en el agua, según el presente procedimiento, 25. resultan muy adecuados como componentes de copulación, vg., las oxinaftalinas que copulan en posición vecina a un grupo hidroxilo, o 5-pirazolonas. Como ejemplos de tales combinaciones se citan: 2-oxinaftalina, 6-bromo-2-oxinaftalina, 5,8-dicloro-1-oxinaftalina, oxi-metoxinaftalinas como 1,4-, 2,6- ó 2,7-oxi-metoxinaftalina, 30. alquil-oxinaftalinas como 4-metil-, 4-etil-, ó 4-butil-1-oxinafta-

184430

-2



- lina; dioxinaftalinas como 2,6- ó 2,7-dioxinaftalina, acilamino-oxinaftalinas como 2-acetilamino-6-, ó -7-oxinaftalina, cetocompuestos de oxinaftalinas como (4-oxi-1-naftil)-fenil-cetona ó (4-oxi-1-naftil)-metil-cetona; arilidas de 2-oxinaftalina-ácido 3-carboxílico como anilida de 2-oxinaftalina-ácido 3-carboxílico, 3-metil-5-pirazolona, 1-aril-3-metil-5-pirazolonas como 1-fenil-, 1-(2'-cloro)-fenil-, 1-(2'-metil)-fenil-, 1-(3'-sulfamido)-fenil-, 1-(2' y 5'-dicloro)-fenil-, ó 1-(3'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona, difenilpirazolonas como 1,3-difenil-5-pirazolona. Además, resultan adecuados asimismo los componentes de copulación de la serie de los benzoles, así como aquellos de la serie de cadena abierta como 1,3-dioxibenzol, 1-oxi-4-metilbenzol, 1-oxi-4-amilo-terciario-benzol, arilidas acetoacéticas como la anilida acetoacética, 2,4-dioxi-quinolina, etc.
5. Como componentes de copulación que particularmente se prestan bien para la preparación de monoazocolorantes hidrosolubles que contienen <sup>e</sup> grupos ácido sulfónicos, según el presente procedimiento, se han de mencionar los ácidos oxinaftalinasulfónicos que copulan en posición vecina a un grupo hidroxilo y 1-sulfoarilo-, especialmente 1-sulfofenil-5-pirazolonas. Aquí se pueden mencionar, a título de ejemplos: ácido 1-oxinaftalina-3-, -4-, -5- ó -8-sulfónico, ácido 2-oxinaftalina-4-, -6-, ó -7-sulfónico, ácido 1-oxinaftalina-3,6- ó -3,8-disulfónico, ácido 2-oxinaftalina-3,6-disulfónico, ácidos acilamino-oxinaftalinasulfónicos, como ácido 2-acetilamino-6-oxinaftalina-8-sulfónico, ácido 1-acetilamina-8-oxinaftalina-4-sulfónico, ácido arilamino-oxinaftalinasulfónicos como ácido 1-fenilamino-8-oxinaftalina-4-sulfónico; 1-(3'-sulfo)-fenil-, 1-(4'-sulfo)-fenil- ó 1-(2'-metil-4'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona.
10. En la preparación de azocolorantes que son adecuados especialmente para teñir materiales que contienen celulosa, es ventajoso deter-
15. Como componentes de copulación que particularmente se prestan bien para la preparación de monoazocolorantes hidrosolubles que contienen <sup>e</sup> grupos ácido sulfónicos, según el presente procedimiento, se han de mencionar los ácidos oxinaftalinasulfónicos que copulan en posición vecina a un grupo hidroxilo y 1-sulfoarilo-, especialmente 1-sulfofenil-5-pirazolonas. Aquí se pueden mencionar, a título de ejemplos: ácido 1-oxinaftalina-3-, -4-, -5- ó -8-sulfónico, ácido 2-oxinaftalina-4-, -6-, ó -7-sulfónico, ácido 1-oxinaftalina-3,6- ó -3,8-disulfónico, ácido 2-oxinaftalina-3,6-disulfónico, ácidos acilamino-oxinaftalinasulfónicos, como ácido 2-acetilamino-6-oxinaftalina-8-sulfónico, ácido 1-acetilamina-8-oxinaftalina-4-sulfónico, ácido arilamino-oxinaftalinasulfónicos como ácido 1-fenilamino-8-oxinaftalina-4-sulfónico; 1-(3'-sulfo)-fenil-, 1-(4'-sulfo)-fenil- ó 1-(2'-metil-4'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona.
20. En la preparación de azocolorantes que son adecuados especialmente para teñir materiales que contienen celulosa, es ventajoso deter-
25. Como componentes de copulación que particularmente se prestan bien para la preparación de monoazocolorantes hidrosolubles que contienen <sup>e</sup> grupos ácido sulfónicos, según el presente procedimiento, se han de mencionar los ácidos oxinaftalinasulfónicos que copulan en posición vecina a un grupo hidroxilo y 1-sulfoarilo-, especialmente 1-sulfofenil-5-pirazolonas. Aquí se pueden mencionar, a título de ejemplos: ácido 1-oxinaftalina-3-, -4-, -5- ó -8-sulfónico, ácido 2-oxinaftalina-4-, -6-, ó -7-sulfónico, ácido 1-oxinaftalina-3,6- ó -3,8-disulfónico, ácido 2-oxinaftalina-3,6-disulfónico, ácidos acilamino-oxinaftalinasulfónicos, como ácido 2-acetilamino-6-oxinaftalina-8-sulfónico, ácido 1-acetilamina-8-oxinaftalina-4-sulfónico, ácido arilamino-oxinaftalinasulfónicos como ácido 1-fenilamino-8-oxinaftalina-4-sulfónico; 1-(3'-sulfo)-fenil-, 1-(4'-sulfo)-fenil- ó 1-(2'-metil-4'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona.
30. En la preparación de azocolorantes que son adecuados especialmente para teñir materiales que contienen celulosa, es ventajoso deter-



184430 -2

- minar, en el presente procedimiento, los componentes de copulación tales que según la experiencia ocasionan o aumentan la substantividad de los colorantes. Al efecto, ante todo entran en consideración los derivados del ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, particularmente derivados dos veces copulables de este compuesto como
5.       vg. ácido 5,5'-dioxi-2,2'-dinaftilamina-7,7'-disulfónico, ácido 5,5'-dioxi-2,2'-dinaftilurea-7,7'-disulfónico, así como productos de condensación, en los cuales dos moléculas del ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico están engarzadas mediante un puente heterocíclico, como por ejemplo por un radical cianuro o quinazolina. Como ejemplos para compuestos del grupo indicado en último lugar, pueden mencionarse: el producto de condensación a base de 1 mol cloruro de cianuro, 2 moles de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y 1 mol de aminobenzol, el producto de condensación
10.       de 1 mol de 2,4-dicloroquinazolina y 2 moles de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico. Con tales derivados dos veces copulables del ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y los diazocomponentes de la fórmula mencionada al principio, pueden prepararse, por ejemplo, los disazocolorantes simétricos. Poseen propiedades especialmente buenas los disazocolorantes asimétricos, obtenibles según
20.       el presente procedimiento a base de derivados dos veces copulables del ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico que son obtenidos si se copula 1 mol de un tal derivado, por una parte, con 1 mol de un diazocompuesto de una amina de la fórmula mencionada al principio y, por la otra, con un mol de otro diazocompuesto, de preferencia de un tal que contiene en posición vecina al grupo diazo
25.       un grupo que es apto para tomar parte en la formación de complejos de metales pesados, vg. un grupo hidroxilo. Al efecto entran en consideración los diazocompuestos de las siguientes aminas: ácido
30.       2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, ácido 6-cloro-2-amino-1-oxibenzol-

184430 -2



-6-sulfónico, anilida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-carboxílico, n-butilamida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-carboxílico, el ácido 1-aminobenzol-2-carboxílico y sus productos de sustitución nuclear, ácido 2-amino-1-metoxibenzol-4-sulfónico.

5. Los colorantes obtenibles a base de los productos de condensación de 2 moles de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y un mol de eslabón de puente heterocíclico, en la manera arriba indicada, pueden asimismo prepararse de modo que primero se efectúa la copulación del diazocompuesto con ácido 2-amino-5-oxinaftalina-
10. -sulfónico y, seguidamente, sucesiva o simultáneamente, el enlace de 2 moles de aminoazocolorante con 1 mol del eslabón de puente heterocíclico, después de lo cual puede tener lugar, en caso de que aún exista un átomo de halógeno libre (vg. en la condensación con cloruro de cianuro) otra transformación ulterior, vg., con
15. aminobenzol. De este modo se pueden preparar igualmente los colorantes simétricos y asimétricos.

La diazotación de las aminas, que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, de la fórmula general



- en la cual R significa un radical alquilo, o arilo, puede efectuarse del modo usual con arreglo a métodos usuales, de suyo conocidos, vg., en medio clorhídrico con ayuda de nitrito sódico. La copulación tiene lugar, por regla general, convenientemente en
30. medio alcalino, vg. de carbonato alcalino a alcalihidroxidoalcalino.

184430

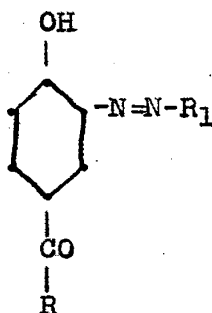
-2 JUL.



En la copulación con derivados dos veces copulables de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, resulta generalmente ventajoso operar en medio que contiene hidróxido cálcico. Eventualmente puede llevarse a cabo la copulación igualmente en presencia de disolventes adecuados, como alcohol, o piridina.

Los azocolorantes obtenibles con arreglo al presente procedimiento son nuevos y corresponden a la fórmula general

10.



15.

en la cual significan R un radical alquilo, ó -arilo, y R<sub>1</sub> un radical procedente de un componente de copulación que en posición vecina al grupo -N=N- contiene un grupo hidroxilo.

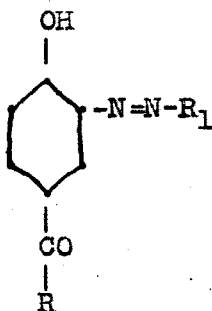
Los nuevos azocolorantes obtenibles con arreglo al presente procedimiento, pueden emplearse para el teñido y la estampación de los materiales más variados.

20.

Los colorantes pueden ser tratados con medios que ceden metales. Este tratamiento puede tener lugar del modo, de suyo conocido.

Así, pueden ser transformados, por ejemplo, los monoazocolorantes, libres de grupos ácido-sulfónicos, de la fórmula general

25.



30.

184430

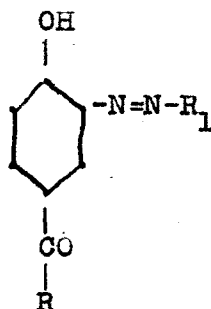


5. en la cual significan R un radical alquilo, ó -arilo, y R<sub>1</sub> el radical de un componente de copulación engarzado, en posición vecina a un grupo hidroxilo, al grupo -N=N-, por tratamiento en substancia con medios que ceden metales, en el compuesto metálico complejo. Al efecto entran en consideración como medios que desprenden metales, vg. hierro, níquel, cobalto, aluminio, manganeso, cobre y, ante todo, los medios que ceden cromo. El tratamiento con el medio que cede metal puede tener lugar, al efecto, con ventaja con arreglo al procedimiento de la patente española nº 179.876,

10. en medio neutro hasta alcalino, en presencia de ácidos o-oxi-carbónicos aromáticos, o respectivamente, las sales de los mismos, y de modo que se aplica sobre un grupo que forma complejo, menos de un átomo del metal que produce la formación de complejo. Los compuestos metálicos complejos así obtenidos, resultan por regla

15. general bien solubles en alcohol, acetona y también en lacas de ésteres nitrocelulósicos, y por consiguiente se prestan para la producción de pinturas coloreadas, que se distinguen por su buena solidez a la luz.

20. Los monoazocolorantes hidrosolubles obtenidos según el presente procedimiento, de la fórmula general



30. en la cual significan R un radical alquilo, ó -arilo, y R<sub>1</sub> el radical de un componente de copulación que contiene grupos ácido-sulfónicos, engarzado en posición vecina a un grupo hidroxilo al

184430



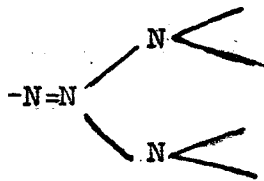
-2 JUL

- grupo -N=N-, pueden asimismo ser tratados en substancia, o bien sobre la fibra con medios que ceden metales. Al efecto, conduce a valiosos resultados particularmente el tratamiento con medios que ceden cromo. El tratamiento sobre la fibra puede tener lugar,
5. vg., con arreglo al procedimiento de cromado posterior conocido. De esta manera se obtienen coloraciones muy sólidas. En el tratamiento de estos monoazocolorantes que contienen grupos ácido-sulfónicos, con medios que ceden cromo en substancia, prácticamente, entran en consideración como tales todos los cromocompuestos
10. que corrientemente se usan para la conversión de azocolorantes en cromocompuestos complejos, así especialmente sales del cromo trivalente, como el acetato, el formiato, y antetodo el fluoruro, o el sulfato. El tratamiento puede tener lugar, de preferencia, en medio acuoso, en presencia o ausencia de disolventes orgánicos,
15. como alcohol o piridina, en medios alcalino, neutro, o ácido, en abierto o bajo presión. Con estos colorantes conviene, en la mayoría de los casos, emplear sobre una molécula del colorante un átomo de cromo, o respectivamente, un cierto exceso. Los compuestos metálicos complejos obtenibles a base de estos monoazocolorantes que contienen grupos ácido-sulfónicos, especialmente los
20. cromocompuestos, resultan ante todo adecuados para teñir las fibras textiles animales, como la seda, cuero y, ante todo, la lana. Las coloraciones con los mismos obtenibles, se distinguen por buena solidez al lavado, abatanado, y a la luz.
25. Los colorantes obtenidos según el presente procedimiento, adecuados para teñir fibras celulósicas, los cuales contienen grupos metalizables, particularmente los disazocolorantes ya mencionados que son obtenidos a base de derivados dos veces copulables del ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, pueden ser tratados
30. igualmente, en substancia, sobre la fibra o en el baño tintóreo, con

184430



medios que ceden metales, de preferencia con medios que ceden cobre. El tratamiento con medios que desprenden metales, vg., cobre, en substancia, resulta ventajoso particularmente cuando el compuesto metálico complejo presenta una solubilidad aún suficiente. Puede efectuarse en medios alcalino, neutro o ácido, con o sin adición de adiciones que fomenten la formación de complejos, o que aumenten la solubilidad. Si los colorantes no poseen suficientes grupos de acción disolvente, de modo que sus compuestos metálicos complejos no resulten tan adecuados, entonces puede tener lugar, en algunos casos, el tratamiento con medios que desprenden metales, particularmente que ceden cobre, ventajosamente sobre la fibra o mediante baño único, en parte en el baño tintóreo y en parte sobre la fibra, tal como está descrito pnr ejemplo en la patente francesa N<sup>o</sup> 809.893. En muchos casos se puedé asimismo obtener coloraciones muy valiosas, si se opera con arreglo al procedimiento según el cual las coloraciones producidas con colorantes libres de metales son posteriormente tratadas con tales soluciones acuosas que contienen productos de condensación de formaldehido básicos de compuestos que en la molécula presentan, a lo menos, una vez la agrupación atómica



o que, como vg. cianamida, pueden transformarse fácilmente en tales compuestos y que contienen compuestos de cobre hidrosolubles, especialmente complejos. Tales procedimiento se hallan descritos, vg., en la patente española N<sup>o</sup> 174.110, de la propia peticionaria.

Los siguientes Ejemplos se indican para la mejor dilucidación del invento, aunque sin caracter limitativo. Al efecto, partes signi-

184430



-2 J.L.

fican partes en peso, y los por cientos son por cientos en peso; las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

5. 15,1 partes de 3-amino-4-oxi-acetofenona son suspendidas en 22 partes de ácido clorhídrico al 30 % y 150 partes de agua, y diazotadas a 2-5<sup>o</sup> con una solución concentrada de 7 partes de nitrito sódico. El diazocompuesto va pasando en esta operación completamente en disolución. Se hace afluir la solución diazoica clara, de un amarillo claro, en una solución de 25,4 partes de 10. 1-(3'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona, 5,6 partes de hidróxido potásico, 13,8 partes de carbonato potásico en 200 partes de agua, manteniendo la temperatura de copulación por enfriamiento exterior a 0-5<sup>o</sup>. Una vez terminada la adición a gotas, se sigue agitando durante 4 horas más, a la misma temperatura. Transcurrido 15. este tiempo, queda terminada la formación de colorante. El colorante formado es seguidamente separado por adición de cloruro potásico; se filtra y seca. Constituye un polvo anaranjado, que se disuelve en agua con un color anaranjado rojizo; en solución de hidróxido sódico diluido con un color amarillo; y en ácido sulfúrico concentrado con un color amarillo dorado. El colorante tiñe la lana 20. procedente de baño ácido en matices de un anaranjado amarillento, que son convertidos en el cromado posterior en un anaranjado parduzco de buena solidez a abatanado y a la luz.

25. Se obtienen colorantes con propiedades similares, si se parte en lugar de 1-(3'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona, de 1-(4'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona, procediendo por lo demás conforme a las indicaciones anteriores.

EJEMPLO 2.

30. 15,1 partes de 3-amino-4-oxi-acetofenona son diazotadas como queda descrito en el Ejemplo 1. La solución diazoica es adicionada

184430

-2



a una solución de 22,4 partes de ácido 1-oxinaftalina-4-sulfónico, 5,6 partes de hidróxido potásico, 13,8 partes de carbonato potásico en 160 partes de agua a 0-5°. Se sigue agitando durante 4 horas más, haciendo subir en esta operación la temperatura paulatinamente a 20°. Una vez terminada la copulación se separa el colorante obtenido, en su totalidad, mediante acidificación o por adición de cloruro potásico, filtrándolo y depurándolo eventualmente por redisolución. Constituye un polvo de un color verde bronceante, que se disuelve en agua con un color violeta, en ácido sulfúrico concentrado con un color rojo azulado. El colorante tiñe la lana procedente de baño ácido en matices de un rojo burdeos, que se convierten, en el cromado posterior, en un violeta rojizo.

Un colorante de propiedades similares, aunque sus coloraciones posteriormente cromadas resultan más azuladas, se obtiene si se elige, en lugar del ácido 1-oxinaftalina-4-sulfónico, el ácido 1-oxinaftalina-5-sulfónico.

EJEMPLO 3.

32,8 partes de sal sódica del colorante a base de 3-amino-4-oxi-acetofenona diazotada y 2-oxinaftalina son suspendidas en 200 partes de agua. A ello se adicionan 204 partes de una solución de cromosalicilato potásico-sódico con un contenido en cromo de 1,53 %. La solución de cromosalicilato potásico-sódico es obtenida, vg., haciendo hervir 43,4 partes de una solución de sulfato crómico con un contenido de cromo de un 7,2 % con 16,6 partes de ácido salicílico y 100 partes de agua, disolución de la precipitación formada mediante adición de 22 partes de solución de hidróxido sódico al 33 % y 22 partes de solución de hidróxido potásico al 37 %. Después de una ebullición de seis horas queda terminado el cromado. Se adiciona ácido acético hasta la reacción ácida al tornasol, se separa el colorante por filtración, lavando y secando. El colorante

184430



cromado constituye un polvo violeta, difícilmente soluble en el agua, que se disuelve en alcohol con un color rojo-vinoso. De una solución del colorante <sup>en</sup> nitrolaca se obtienen pinturas violeta-rojizas sobre bases adecuadas.

5. EJEMPLO 4.

35,8 partes de sal sódica del colorante a base de 3-amino-4-oxi-acetofenona diazotada y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona son cromadas como se indica en el Ejemplo 3. El colorante secado constituye un polvo pardo-anaranjado, que se disuelve difícilmente en el agua, y fácilmente en alcohol con un color anaranjado. De una solución del colorante en nitrolaca se obtienen, sobre bases adecuadas, pinturas anaranjadas.

EJEMPLO 5.

La solución diazoica obtenida según el Ejemplo 1, a base de 15,1 partes de 3-amino-4-oxi-acetofenona, es introducida a 5,82 en una disolución de 22,4 partes de ácido 2-oxinaftalina-6-sulfónico, 4,2 partes de hidróxido sódico, y 12 partes de carbonato sódico en 160 partes de agua, y agitadas a igual temperatura hasta la terminación de la formación de colorante. El colorante que se ha formado es separado por absorción, depurado en caso deseado por disolución en agua, reprecipitación con cloruro sódico, y secado. Constituye un polvo gris, que se disuelve en el agua con un color violeta, en ácido sulfúrico concentrado con un color rojo amarillento, y que tinte la lana procedente de baño ácido en matices de un rojo parduzco, que en el cromado posterior se van convirtiendo en un color violeta, de buena solidez al abatanado y a la luz.

EJEMPLO 6.

41,6 partes de colorante obtenido según el Ejemplo 1, párrafo 12, son hervidas en el reflujo durante un tiempo prolongado, en 1500 partes de solución de fluoruro de cromo, la cual contiene



184430

5. 6,6 partes de Cr. De la solución filtrada clara, es decir, clarificada por filtración, es separado el cromocompuesto complejo por adición de cloruro sódico, filtrando y secando. El colorante constituye un polvo rojo parduzco, que se disuelve en el agua con un color anaranjado, en ácido sulfúrico concentrado con un color amarillo verdoso, y que tiñe la lana procedente de baño sulfácido en matices anaranjados de buenas propiedades de solidez.

10. Se obtienen cromocompuestos complejos con propiedades similares, si se parte de los colorantes descritos en el Ejemplo 1, párrafo 2º, llevando a cabo el cromado con arreglo a las indicaciones anteriores.

EJEMPLO 7.

15. 42 partes del colorante obtenible según el Ejemplo 2, párrafo 1º, son hervidas en 1200 partes de una solución de sulfato de cromo que contiene 6,6 partes de Cr, durante 24 horas en el reflujo. El cromocompuesto complejo que se ha formado, terminado de trabajar del modo usual, constituye en estado seco un polvo gris, que se disuelve en el agua con un rojo azulado, en ácido sulfúrico concentrado con un color violeta, y que tiñe la lana procedente de baño sulfácido en matices puros de un violeta azulado de buenas propiedades de solidez.

20. Se llega a un cromocompuesto complejo con propiedades similares, si se parte del colorante descrito en el Ejemplo 5, llevando a cabo el cromado según queda descrito más arriba.

EJEMPLO 8.

25. 15,1 partes de 3-amino-4-oxi-acetofenona son diazotadas según se indica en el Ejemplo 1, copulando el diazocompuesto con 36,8 partes del producto de condensación ternario a base de 1 mol cloruro de cianuro, 2 moles de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y 1 mol de aminobenzol, el cual había sido disuelto como sal sódica  
30. bajo adición de 50 partes de hidróxido cálcico al 20 %, en 500 partes

184430



de agua. El colorante formado es separado, al cabo de 4 horas, mediante ácido clorhídrico y por filtración. El residuo de filtración es disuelto como sal sódica. De la solución se segrega el colorante con sal común, separando por filtración y se seca. Constituye un polvo negro, que tinte algodón de baño ligeramente alcalino en matices rojos. Por mezcla del baño tintóreo con solución de sal de cobre a base de sulfato de cobre y tartrato sódico, el matiz vira hacia el rojo-rubi. La coloración es sólida al lavado y a la luz.

10. Si se reemplaza en el Ejemplo anterior la 3-amino-4-oxi-acetofenona por la (3-amino-4-oxi-fenil)-propil-cetona, o por la 3-amino-4-oxi-2'-carboxi-difenilcetona, entonces se obtienen colorantes con propiedades similares.

EJEMPLO 9.

15. Los productos de diazotación mixtos preparados del modo usual a base de 22,3 partes de ácido 6-cloro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico y 15,1 partes de 3-amino-4-oxi-acetofenona, son copuladas con 50,4 partes de la urea del ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico que había sido disuelta como sal sódica, con adición de 100 partes de hidróxido cálcico al 20 % en 1000 partes de agua. Después de 4 horas, es segregado el colorante formado por adición de ácido clorhídrico y separado por filtración. El residuo de filtración es transformado del modo usual, por tratamiento con una solución de 50 partes de sulfato de cobre cristalizado en 200 partes de amoníaco al 25 % y 200 partes de agua a 70-75° en el compuesto de cobre complejo. La combinación de cobre formada precipita al adicionar 50 partes de sal común, se filtra y se seca.

30. El nuevo colorante que contiene cobre, representa un polvo oscuro, que tinte algodón en matices burdeos. La coloración es sólida al lavado y a la luz.

184430



- Si se emplea, en lugar del ácido 6-cloro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, o su sulfamida, o fenilamida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-carboxílico, entonces se obtienen colorantes con propiedades similares. Si se reemplaza en
5. el Ejemplo anterior la urea del ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico por el producto de condensación ternario de 1 mol de cloruro de cianuro, 2 moles de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, y 1 mol de aminobenzol, se obtienen igualmente colorantes con propiedades similares.
10. Se obtiene un colorante violeta azulado, si se utiliza en vez de la urea mencionada del ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, el ácido 5,5'-dioxi-2,2'-dinaftilamina-7,7'-disulfónico.

EJEMPLO 10.

- Los productos de diazotación mixtos que son preparados del modo usual a base de 22,3 partes de ácido 6-cloro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico y 17,9 partes de (3-amino-4-oxi-fenil)-n-propil-cetona son copulados con 50,4 partes de la urea del ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico que había sido disuelta como sal sódica con
15. adición de 100 partes de hidróxido cálcico al 20 % en 1000 partes de agua. Después de 4 horas es segregado el colorante formado, por
20. adición de ácido clorhídrico, y separado por filtración. El residuo de filtración es transformado del modo conocido, por tratamiento con una solución de 50 partes de sulfato de cobre cristalizado en
25. 200 partes de amoníaco al 25 % y 200 partes de agua, a 70-75°, en el compuesto de cobre complejo. El compuesto de cobre formado precipita al adicionar 50 partes de sal común; es filtrado y secado.

El nuevo colorante conteniendo cobre, constituye un polvo oscuro, que tiñe algodón en matices burdeos. La coloración es sólida al lavado y a la luz.

30. Empleándose en lugar del ácido 6-cloro-2-amino-1-oxibenzol-4-

184430



sulfónico, la amida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, o la anilida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-carboxílico, o la n-butilamida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-carboxílico, se obtienen colorantes de similares propiedades.

5. EJEMPLO 11.

Los productos de diazotación mixtos preparados del modo usual a base de 22,3 partes de ácido 6-cloro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico y 15,1 partes de 4-oxi-3-amino-acetofenona, son copulados con 60,4 partes del producto de condensación a base de 1 mol de 2,4-dicloroquinazolina y 2 moles de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico que había sido disuelta como sal de sosa con adición de 100 partes de hidróxido cálcico al 20 % en 2000 partes de agua. Al cabo de 4 horas, es segregado el colorante formado, por adición de ácido clorhídrico, y filtrado. El residuo de filtración es disuelto como sal sódica. El colorante es separado de la solución mediante sal común, filtrado y secado. Constituye un polvo negro, que tiñe algodón de baño débilmente alcalino con matices rojos. Por mezcla del baño tintóreo con solución de sal de cobre a base de sulfato de cobre y tartrato sódico, el matiz vira hacia el violeta-rojizo. La coloración es sólida al lavado y a la luz.

Reemplazando en el Ejemplo anterior el ácido 6-cloro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico por la fenilamida de ácido 1-oxi-2-amino-benzol-4-carboxílico, se obtiene un colorante de propiedades similares.

25. EJEMPLO 12.

En un baño tintóreo que contiene, sobre 4000 partes de agua, 1 parte del colorante obtenible con arreglo al Ejemplo 5, 4 partes de ácido acético al 40 %, así como 10 partes de sulfato sódico cristalizado, se introducen a 60° 100 partes de lana bien humectada, haciendo subir la temperatura en el espacio de 30 minutos hasta la

184430

-2



ebullición, y se tiñe durante 45 minutos hirviendo. Entonces se hace enfriar el baño tintóreo a aproximadamente 70°, adicionando 1 parte de bicromato potásico, haciendo subir rápidamente a ebullición, cromando 40 minutos hirviendo. La lana ha quedado teñida de un violeta sólido.

5.

EJEMPLO 13:

En un baño tintóreo que contiene 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 7, 40 partes de ácido sulfúrico al 10 %, así como 3000 partes de agua, se introducen 100 partes de lana, bien humectada, a 40°, y se calienta el baño paulatinamente a ebullición. Después de una ebullición de 1/4 de hora, se adicionan otras 40 partes más de ácido sulfúrico al 10 %, y se tiñe hirviendo durante 1-1/2 hora. Seguidamente la lana es aclarada del modo usual y terminada, quedando teñida en matices de un violeta azulado sólido.

10.

15.

EJEMPLO 14.

En un baño tintóreo de 4000 partes de agua que contiene 2 partes de carbonato sódico anhidro y 0,7 partes del colorante obtenido con arreglo al Ejemplo 8, 1º párrafo, se introducen, a 50°, 100 partes de algodón, haciendo subir la temperatura paulatinamente a ebullición, añadiendo 30 partes de sulfato sódico cristalizado y se tiñe durante 3/4 de hora a 95-100°. Seguidamente se hace enfriar a aproximadamente 70°, adicionando 4 partes de tartrato de cobre sódico complejo, de reacción aproximadamente neutra, tratando con cobre durante media hora a aproximadamente 80°, y se aclara la mercadería a fondo con agua fría. Se obtiene una coloración rojo-rubi, de buena solidez al lavado y a la luz.

20.

25.

EJEMPLO 15.

Se monta un baño tintóreo de 3000 partes de agua con 2 partes de carbonato sódico anhidro, 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 9, párrafo 1º, y 30 partes de sulfato sódico cristalizado

30.

184430



5. A 40<sup>o</sup> se introducen 100 partes de algodón en el baño tintóreo, haciendo subir la temperatura a 95<sup>o</sup>, y se tiñe durante una hora a esta temperatura. Seguidamente el algodón es aclarado y secado. Queda teñido de color burdeos, y la coloración se distingue por buena solidez al lavado y a la luz.

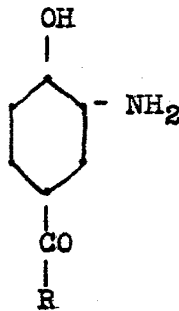
10. Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los Ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

NOTA

15. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente N<sup>o</sup> 24481, presentada en SUIZA en fecha 4 de Julio de 1947, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de nuevos azocolorantes, caracterizado esencialmente por el hecho de copular diazocompuestos de aminas de la fórmula general

20.



25.

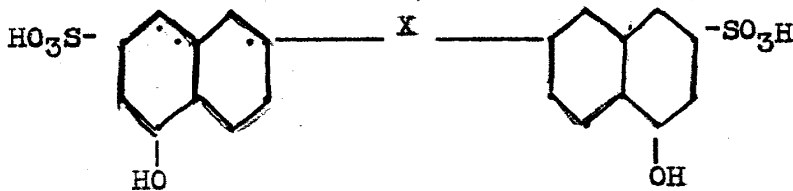
184430



en la cual R significa un radical alquilo, ó -arilo, con componentes de copulación que copulan en posición vecina a un grupo hidroxilo y haciendo reaccionar, eventualmente, con los colorantes así obtenibles, medios que ceden metales.

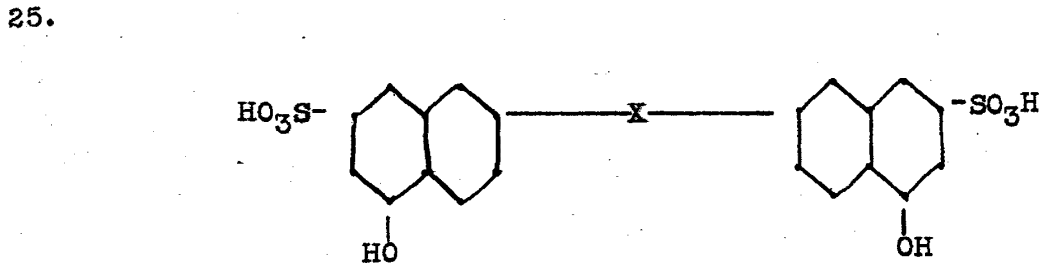
5. 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado por el hecho de determinar como componente de copulación un derivado del ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico.

10. 3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a y 2a, caracterizado por el hecho de copular 2 moles de un diazocompuesto de la indole reseñada con 1 mol de un compuesto de la fórmula general



en la cual -X- significa -NH-, -NH-CO-HN- ó un puente heterocíclico.

20. 4a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a y 2a, caracterizado esencialmente por el hecho de copular 1 mol de un diazocompuesto de la indole reseñada, y 1 mol de otro diazocompuesto que contiene en posición vecina al frupo diazo un grupo que es apto para tomar parte en la formación de compuestos de metales pesados, con 1 mol de un compuesto de la fórmula general



30.

184430



en la cual significa -X- -NH-, -NH-CO-HN-, o un puente heterocíclico.

5ª.- Procedimiento para la preparación de nuevos azocolorantes.

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

Madrid, a 2 de Julio de 1948.

CIBA. Société Anonyme.

p.a.

JAIME ISERN

D. D.