



1 93018

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

193018

por "Procedimiento para la preparación de azocolorantes directos", a favor de la razón social, CIBA, Sociéte Anonyme, domiciliada en Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

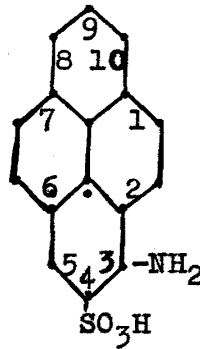
Se ha encontrado que se llega a valiosos azocolorantes directos, si se engarza aminomonoazocolorantes, los cuales, de su parte, son obtenidos por copulación de un ácido 3-aminopirensulfónico diazotado, con una amina primaria de la serie de los benzoles que copula en posición-p con respecto al grupo amino, con ayuda de compuestos con átomos de halógeno sustituíbles del grupo del fósgeno, del cloruro de cianuro y de la dicloroquinazolina, con aminoazocolorantes que corresponden a la fórmula general $R_1-N=N-R_2-NH_2$, en la cual significan R_1 un radical aromático cualquiera, y R_2 un núcleo bencénico, en el cual el grupo $-NH_2-$ está en posición-p con respecto al grupo $-N=N-$.

En el presente procedimiento sirven como materias de partida, aminomonoazocolorantes a base de ácidos 3-aminopirensulfónicos diazotados y aminas primarias de la serie de

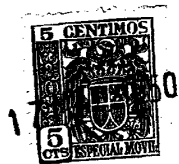


1 93018

los benzoles que copulan en posición-p con respecto al grupo amino. Como ácidos 3-aminopirensulfónicos para la preparación de estas materias de partida, entran en consideración, de preferencia, ácidos disulfónicos de este compuesto, por ejemplo, el ácido 3-aminopiren-disulfónico, que es obtenido por sulfonación del ácido 3-aminopiren-4-sulfónico de la fórmula



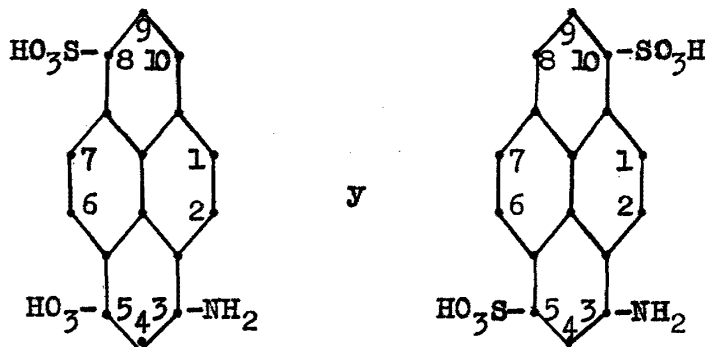
(el cual, de su parte, puede prepararse por cochura del sulfato ácido del 3-aminopireno) con ácido sulfúrico concentrado, por ejemplo, al 100 por ciento. Pero colorantes particularmente valiosos son suministrados por el ácido 3-aminopirensulfónico, el cual es obtenido directamente a base de 3-aminopireno por sulfonación con ácido sulfúrico concentrado. Este producto de sulfonación no es una materia homogénea. En la reacción de ácido sulfúrico concentrado, por ejemplo, al 100 por ciento, con 3-aminopireno, entran los grupos sulfácidos según la experiencia adquirida hasta el presente, primero en posición-8 o -10 en el núcleo pirénico. A base de estos ácidos 3-amino-piren-monosulfónicos, se originan por reacción ulterior de ácido sulfúrico, muy fácilmente los ácidos di-sulfónicos respectivos, a cuyo efecto el segundo grupo sulfácido entra en posición-5. Según las condiciones operatorias, la entrada del segundo grupo sulfácido entra en posición-5. Según las condiciones operatorias, la entrada del segundo



1 93 01 8

grupo sulfácido puede ser más o menos completa, de manera que, eventualmente, existe aún un poco de ácido monosulfónico. Por consiguiente, representa el producto obtenible por sulfonación de 3-aminopireno, muy probablemente una mezcla de los dos ácidos disulfónicos de las fórmulas

5.



pudiendo contener todavía un poco de ácido 3-aminopiren-8-y/o -10-monosulfónico.

15.

Como ejemplos para las aminas primarias de la serie de los benzoles, a copular con los ácidos 3-aminopirensulfónicos diazotados, se citan los compuestos siguientes:

Aminobenzol, 3-metil-1-aminobenzol, 3-metoxi-1-aminobenzol, 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol, 1-amino-2,5-dimetoxibenzol, 1-amino-2-etoxi-5-metoxibenzol, etc.

20.

La diazotación de los ácidos -3-aminopirensulfónicos puede tener lugar con arreglo a métodos usuales, de suyo conocidos. Si se determina como materia de partida el ácido sulfónico, preparado a base de 3-aminopireno, por sulfonación con ácido sulfúrico concentrado, entonces resulta conveniente emplear para la diazotación directamente la pasta hidratada, obtenible al diluir la mezcla de sulfonación, y al separar por filtración el producto que ha quedado segregado en esta operación. Ésta contiene, por regla general, ya tanto ácido sulfúrico, que no hace falta ninguna adición de áci

25.

30.



1 93 01 8

do ulterior para la diazotación.

La copulación de los ácidos 3-aminopirensulfónicos diazotados con las aminas de la serie de los benzoles se lleva a cabo, convenientemente, en medio ácido. En general resulta ventajoso copular el diazocompuesto con el componen

5. te de copulación en medio de acidez más intensa, por ejemplo, en medio ácido mineral, mediante adiciones apropiadas, como por ejemplo, acetato sódico, formiato sódico, o carbona

10. to sódico, de modo que la mezcla de copulación finalmente presenta reacción ligeramente ácida hasta neutra. Los ami

nomonoazocolorantes así obtenibles, representan productos intermedios valiosos; se separan de la mezcla de copulación, ventajosamente, por precipitación mediante sal, se extraen por filtración y se emplean ulteriormente como pasta húmeda.

15. Los aminoazocolorantes a emplear en el presente pro

cedimiento como materias de partida, correspondientes a la fórmula $R_1-N=N-R_2-NH_2$, pueden obtenerse mediante copulación de un diazocompuesto, por ejemplo uno de la serie de los ben

20. zoles, o de las naftalinas, con una amina primaria de la serie de los benzoles que copula en posición-p con respecto al grupo amino.

Como diazocompuestos para la preparación de tales aminomonoazocolorantes, entran en consideración, por ejemplo, los diazocompuestos del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-

25. disulfónico, o del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-4,8-disulfónico.

Como componentes de copulación pueden utilizarse, aquí también, las aminas de la serie de los benzoles, mencionadas más arriba.

30. Sin embargo, pueden emplearse para la condensación, asimismo, aminoazocolorantes obtenibles a base de otros mé



1 93 01 8

todos, por ejemplo, ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3'-carboxílico.

Se pueden obtener azocolorantes, particularmente valiosos, si se emplea como aminas primarias, que son condensadas con los aminomonoazocolorantes a base de ácidos 3-aminopirensulfónicos diazotados y componentes intermedios, aminomonoazocolorantes del mismo tipo, es decir, si se transforma dos moléculas del mismo, o una molécula de cada uno de dos distintos aminomonoazocolorantes a base de ácidos 3-aminopirensulfónicos diazotados y aminas primarias de la serie de los benzoles que copulan en posición-p con respecto al grupo amino, con fósgeno, cloruro de cianuro, o dicloroquinazolina.

Si la transformación tiene lugar mediante fósgeno, entonces puede llevarse a cabo conforme a métodos de suyo conocidos, por ejemplo, incorporando en una disolución del aminoazocolorante, o respectivamente, de los dos aminoazocolorantes, en medio ligeramente alcalino, a temperatura ligeramente aumentada, durante tanto tiempo, fósgeno, hasta que ya no pueden comprobarse compuestos que contienen grupos $-NH_2-$. La condensación con fósgeno resulta apropiada para la preparación de productos asimétricos, tratando dos distintos aminoazocolorantes con fósgeno, pero de preferencia para la preparación de disazocolorantes simétricos, convirtiendo dos moléculas de un aminomonoazocolorante a base de un ácido 3-aminopirensulfónico diazotado y de una amina primaria de la serie de los benzoles que copula en posición-p con respecto al grupo amino, por medio de condensación con fósgeno, en el derivado de la urea.

La condensación con 2,4-dicloroquinazolina, o cloruro

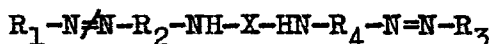


1 93 01 8

de cianuro, pueden tener lugar, asimismo, según métodos de suyo conocidos. Puesto que en estos compuestos la reacción en el primer átomo de halógeno tiene lugar, como se sabe, mucho más fácilmente que en el segundo, sale muy bien, así

5. mismo aquí, la preparación de productos de dicondensación asimétricos homogéneos. Entre otras cosas, también aquí se muestran como valiosos los productos de condensación simétricos de dos moléculas de un aminomonocolorante de la composición indicada con una molécula de cloruro de cianuro.
10. En los productos de condensación, obtenibles a base de cloruro de cianuro, el restante tercer átomo de cloro, o puede quedar invariado, ser transformado en el grupo hidróxilo, o el grupo $-NH_2-$, o ser substituído por el radical de una amina primaria, de preferencia de constitución simple, como aminobenzol.
- 15.

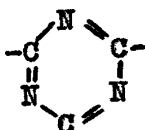
Los azocolorantes obtenibles según el presente procedimiento, son nuevos y corresponden a la fórmula general



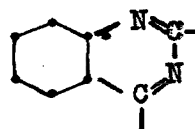
en la cual significan

20. R_1 cualquier radical aromático,
 R_2 un núcleo bencénico, en el cual el grupo $-NH-$ está en posición-p con respecto al grupo $-N=N-$,
 R_3 un radical pireno conteniendo un grupo sulfácido, engarzado en posición-3 al grupo azo,
 25. R_4-NH el radical de una amina de la serie de los benzoles engarzado en posición-p con respecto al grupo $-NH-$, al grupo $-N=N-$, y
 X una de las agrupaciones atómicas

30.



y





El radical del ácido 3-aminopirensulfónico, ejerce una influencia sorprendentemente favorable en la afinidad de los colorantes frente a fibras celulósicas. Los nuevos colorantes, que pueden ser utilizados, además, también para teñir otros materiales, por ejemplo, aquellos de origen animal, como lana, resultan, por consiguiente, ante todo, adecuados para teñir y estampar fibras celulósicas, como lienzo, algodón y seda artificial o lana celulósica a base de celulosa regenerada.

- 5.
10. Si los colorantes contienen grupos que forman complejos metálicos, por ejemplo, agrupaciones o-oxicarboxi, como se presentan en los radicales de ácido salicílico, entonces pueden ser tratados con medios que ceden metal, por ejemplo, que ceden cromo, pero de preferencia, que ceden cobre. El tratamiento con medios que ceden metal puede tener lugar con arreglo a métodos, de suyo conocidos.
- 15.

El tratamiento con medios que ceden metal, por ejemplo, cobre, en substancia, puede resultar conveniente, si el compuesto metálico complejo, tal como sucede por regla general con estos colorantes, acusa todavía una solubilidad suficiente. Puede efectuarse el tratamiento en medios alcalino, neutro, o ácido, agregando o no adiciones que fomentan la formación de complejos o que aumentan la solubilidad. Incluso con solubilidad suficiente, pero particularmente, cuando los colorantes no presenten suficientes grupos de acción disolvente, de manera que sus compuestos metálicos complejos resultan menos adecuados para la tintura, en algunos casos que puede tener lugar el tratamiento con medios que ceden metal, especialmente cobre, ventajosamente sobre la fibra, o mediante baño único, en parte en el baño tintóreo, y en parte sobre la fibra, tal como se describe, por ejemplo, en la

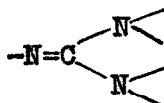
- 20.
- 25.
- 30.



1 93 01 8

Memoria de la Patente francesa nº 809.893. En muchos casos pueden obtenerse, asimismo, coloraciones muy valiosas, si se procede con arreglo al procedimiento, según el cual las coloraciones obtenidas con los colorantes libres de metal, son ulteriormente tratadas con tales soluciones acuosas que contienen productos de condensación-formaldehído básicos, procedentes de compuestos que presentan, a lo menos una vez, en la molécula la agrupación atómica

5.



10.

o que, como ejemplo, cianamida, pueden transformarse fácilmente en compuestos de esta índole, y que contienen compuestos de cobre hidrosolubles, particularmente complejos.

Las coloraciones obtenibles con los nuevos colorantes sobre fibras celulósicas, por regla general, se distinguen por la pureza de sus matices, buena solidez al lavado y, ante todo, por una muy buena solidez a la acción de la luz.

15.

Los ejemplos siguientes sirven para dilucidar el invento, sin limitarlo de modo alguno. Al efecto significan - en tanto no se observa lo contrario, las partes, partes en peso, los por cientos, por cientos en peso, estando indicadas las temperaturas en grados Celsius.

20.

EJEMPLO 1

La húmeda pasta ácida del producto de sulfonación a base de 21,7 partes de 3-aminopireno, es disuelta en 300 partes de agua de 80° y, una vez enfriada a 30°, mezclada con hielo hasta que la temperatura va bajando a 1-3°. Seguidamente se adiciona por porciones la solución de 7 partes de nitrito sódico en 35 partes de agua, obteniendo un compuesto de diazonio, que puede segregarse parcialmente. Se añade a la

25.

30.



1 93 01 8

miama la solución enfriada a 5° de 13,7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol, disueltas en 200 partes de agua y 15 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento. Después de al

5. gún tiempo se neutraliza el ácido mineral por adición de acetato sódico, formiato sódico, o carbonato sódico, de modo que aún solo exista una reacción ligeramente ácida o neutra. Al cabo de unas cuantas horas ha quedado terminada la formación de aminomonoazocolorante. La solución de colorante es calentada a 60°, y se produce, por adición de cloruro sódico, por ejemplo, un 10 por ciento del volumen de la mezcla de copulación), la total segregación del colorante.

15. La pasta del aminoazocolorante es hervida en 800 partes de agua de 40°, en cuya operación entra en solución, siendo seguidamente mezclada con 6 partes de carbonato sódico, anhidro, después de lo cual se introduce bajo agitación, a 40°, fósgeno a compás lento, hasta que la solución presenta reacción 'ácida al congo.

20. La suspensión de la urea del aminoazocolorante es neutralizada con carbonato sódico y, eventualmente, de nuevo tratada con fósgeno, hasta que ya no se puede comprobar ningún aminoazocolorante diazotable.

25. De la solución neutra se segrega, mediante un 10-15 por ciento en volumen de cloruro sódico, el compuesto de urea, el cual, seguidamente, es separado por filtración, y secado. Se obtiene un polvo pardo que se disuelve en agua y álcalis diluidos con un color rojo, y en ácido sulfúrico concentrado, con un color azul.

30. Las fibras celulósicas son teñidas, de baño conteniendo sulfato sódico, en vivos matices rojos, que acusan una excelente solidez a la acción de la luz.

Si se substituye en el ejemplo de arriba las 13,7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol por las partes equivalentes de 1-amino-2-etoxi-5-metilbenzol, entonces se obtiene un colorante con prácticamente idénticas propiedades.

5.

Se obtienen otros colorantes valioso, si se engarza dos moléculas de aminomonoazocolorantes, obtenibles a base del ácido 3-amino-pirendisulfónico diazotado, arriba mencionado y de las aminas primarias de la serie de los benzoles, citadas a continuación, mediante fósgeno, transformándolos así en los derivados de la urea simétricos:

10.

Aminas copuladas con el ácido 3-amino-pirensulfónico diazotado:	Matiz del derivado de urea en algóbr:
1-amino-2-etoxi-5-metoxi-benzol	burdeos
1-amino-2-metoxi-5-etoxi-benzol	burdeos
1-amino-2-n-propiloxi-5-etoxibenzol	burdeos
1-amino-2-n-butiloxi-5-metoxibenzol	burdeos
1-amino-3-metilbenzol	anaranjado vivo
1-amino-2-metoxi-5-isopropilbenzol	rojo asalmonado
1-amino-2-beta-oxietoxi-5-metilbenzol	rojo puro
1-amino-2-metoxi-5-ciclohexilbenzol	rojo pardusco
1-amino-3-metoxibenzol	rojo anaranjado

15.

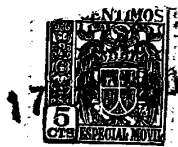
20.

El ácido 3-aminopirendisulfónico empleado en este ejemplo como materia de partida, puede prepararse de la siguiente manera:

25.

21,7 partes de 3-aminopireno son incorporadas en 220 partes de ácido sulfúrico (monohadrato) al 100 por ciento, en cuya operación la temperatura va subiendo aproximadamente a 40°. La solución, fluida al principio, al cabo de unas cuantas horas se hace viscosa, bajo segregación de

30.



1 93 01 8

5. cristales. Entonces se puede incorporar la mezcla reaccional en hielo y agua, en cuya operación se va formando una sedimentación que contiene casi la cantidad total del producto de sulfonación que se ha originado. Este sedimento es separado por filtración y convenientemente empleado uteriormente de un modo directo como pasta ácida (véase arriba).

10. En caso deseado se puede disolver esta pasta ácida, asimismo, en agua, neutralizar la disolución con hidróxido sódico, carbonato sódico, o amoníaco, y segregar el producto por adición de cloruro sódico como sal sódica, o respectivamente, sal amónica, separándolo por filtración y secándolo. Las sales alcalinas, así obtenibles, son muy fácilmente solubles en agua y las soluciones presentan una característica e intensa fluorescencia verde.

15. Se obtiene prácticamente el mismo producto, si se efectúa la sulfonación a 80-100°; en este caso ya queda terminada al cabo de una a dos horas.

EJEMPLO 2.

20. El aminoazocolorante que es obtenido con arreglo al Ejemplo 1, a base del producto de sulfonación diazotado de 21,7 partes de 3-aminopireno y 13,7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol por copulación ligeramente ácido, es disuelto en 800 partes de agua, y la solución es neutralizada y enfriada a 0°. A esta solución se adicionan 9,2 partes de cloruro de cianuro, que ha sido disuelto en 30 partes de acetona. Se agita algún tiempo a 0,2°, en cuya operación se neutraliza la reacción ácida mineral, con ayuda de una solución de 10 partes de acetato sódico en 50 partes de agua. Después de media hasta una y media horas, se

25.

30.



1 93 01 8

- añaden 12 partes de carbonato sódico y se calienta a 35-42°, agitando ulteriormente una a dos horas. Seguidamente se agregan 12 partes de amoniaco al 33 por ciento, manteniendo durante 1 hora la temperatura a 80°. Luego se adicionan 100 partes de cloruro sódico, después de lo cual se precipita el colorante. Se lo separa por filtración, secándolo. Forma un polvo pardo anaranjado que se disuelve en agua y álcalis diluidos con un color anaranjado y en ácido sulfúrico concentrado con un color azul. El colorante tiñe fibras celulósicas de baño que contiene sulfato sódico, en matices vivos de un rojo anaranjado, que resultan muy sólidos a la acción de la luz.

- Se obtiene un colorante que tiñe algodón en matices anaranjados, si se substituye en el ejemplo de arriba el 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol por la cantidad equivalente de 1-amino-2-,5-dimetilbenzol.

EJEMPLO 3

- El aminoazocolorante que se obtiene, si se copula el producto de sulfonación diazotado a base de 21,7 partes de 3-aminopireno (véase ejemplo 1), y 12,2 partes de 1-amino-2,5-dimetilbenzol, en presencia de medios que fijan ácidos, en solución ligeramente ácida hasta neutra, es disuelto en 800 partes de agua a 50°, adicionando 5,5 partes de carbonato sódico anhidro e introduciendo en el curso de varias horas, bajo agitación, fósgeno hasta la reacción ácido al congo. Seguidamente se neutraliza el producto de condensación, renovando la incorporación de fósgeno, hasta que ya no se puede comprobar ningún aminoazocolorante diazotable. Luego se adiciona a la solución neutra del producto de condensación, 80-100 partes de cloruro sódico, des-



1 93 01 8

pués de lo cual se precipita el colorante. Se filtra y se ca, y se obtiene un polvo pardusco que se disuelve en agua y álcalis diluidos con color anaranjado y en ácido sulfúrico concentrado con color azul. Fibras celulósicas son teñidas de baño que contiene sulfato sódico en matices de un rojo anaranjado de muy buena solidez a la acción de la luz.

5.

Si en vez del aminomonoazocolorante indicado al principio del presente ejemplo, se transforma de la manera indicada, el colorante obtenible del mismo modo a base del

10.

mismo diazocompuesto por copulación con 15,3 partes de 1-amino-2,5-dimetoxibenzol, con fósgeno, entonces se obtiene un producto que se disuelve en agua y en álcalis diluidos con color rojo, en ácido sulfúrico concentrado con un color azul verdoso, y que tiñe fibras celulósicas en matices de color burdeos de buena solidez a la acción de la luz.

15.

EJEMPLO 4.

El aminoazocolorante que es obtenido según el ejemplo 1, si se copula el producto de sulfonación diazotado, a base de 21,7 partes de 3-aminopireno en solución ligeramente ácido hasta neutra, con 13,7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol, es disuelto en 500 partes de agua a 40-45°. A élllo se adiciona la disolución, producida en 500 partes de agua, del aminoazocolorante que es obtenido, si se copula el éster toluolsulfónico diazotado a base de 32 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico con 13,7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol en solución ligeramente ácida hasta neutra. La mezcla de estos dos aminoazocolorantes es tratada, en presencia de agentes fijadores de ácidos como acetato sódico, o bicarbonato sódico, a 40-45°, durante el tiempo suficiente con fósgeno, has

20.

25.

30.



1 93 01 8

ta que una prueba ya no puede ser diazotada. Seguidamente se adiciona 20 partes de una solución de hidróxido sódico al 40 por ciento, y se calienta durante media a una hora a 80-95^o, por lo cual es dissociado el resto de ácido to-

5. luolsulfónico. Se neutraliza con ácido acético, produciendo la precipitación colorante por adición de 100 partes de cloruro sódico, separándolo por filtración y secándolo. Se obtiene un polvo oscuro que se disuelve en agua y en álcalis diluidos con color rojo, y en ácido sulfúrico con
10. centrado con color azul. Fibras celulósicas son teñidas de baño que contiene sulfato sódico, en vivos matices rojos de muy buena solidez a la luz.

- En vez del producto de sulfonación a base de 3-aminopireno, asimismo, puede utilizarse una cantidad equivalente del producto de sulfonación a base de ácido 3-aminopireno-4-sulfónico. Se obtiene un colorante con idénticas propiedades tintóreas.
- 15.

- Si se trata del modo indicado en el primer párrafo del presente ejemplo, el aminomonoazocolorante según el
20. ejemplo 1, 1er. párrafo, juntamente con 25,7 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3'-carboxílico con fósforo, entonces se obtiene un producto que se disuelve en agua y álcalis diluidos con un color rojo anaranjado, en ácido sulfúrico concentrado con color azul, y que tiñe
25. fibras celulósicas en matices de un rojo anaranjado. Por tratamiento posterior de las coloraciones con medios que ceden cobre, queda notablemente mejorada la solidez al lavado de las coloraciones; en esta operación queda el matiz prácticamente invariado.



1 93 018

EJEMPLO 5

5. En 600 partes de agua es disuelto el aminoazocolo-
rante que es obtenido, si se copula el producto de sulfona-
ción diazotado a base de 21,7 partes de 3-aminopireno en
solución débilmente ácida hasta neutra, con 13,7 partes
de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol (véase Ejemplo 1), La
solución es neutralizada, enfriada mediante hielo a 0-2°,
y mezclada con la solución de 18,5 partes de cloruro de
cianuro en 35 partes de acetona. Se agita durante media
10. a una hora bajo adición de 10-20 partes de acetato sódico,
el cual neutraliza el ácido mineral libre que se va forman-
do en la condensación. Al cabo de una hora aproximadamente,
se adiciona la solución del aminoazocolorante, preparada
en 500 partes de agua, el cual se obtenido, si se copula
15. el éster toluolsulfónico diazotado a base de 32 partes de
ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico con 13,7 par-
tes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol en presencia de agen-
tes fijadores de ácido.

20. La mezcla disolvente es alcalinizada con 12 partes
de carbonato sódico y amasada dos horas a 40-42°. Seguida-
mente se adicionan 15 partes de amoníaco al 30 por ciento,
calentando una hora a 80-90°. Finalmente se saponifica el
resto de ácido toluolsulfónico en el producto de condensa-
ción, por adición de 90 partes de solución de hidróxido só-
25. dico al 40 por ciento a 80-90°.

- Se neutraliza la solución del producto de condensa-
ción ternario y se adicionan 150 partes de cloruro sódico,
en cuya operación se va precipitando el colorante. Se lo
separa por filtración, secándolo, y se obtiene un polvo an-
30. ranjado, que se disuelve en agua y álcalis diluidos con un



1 93 018

color anaranjado y en ácido sulfúrico concentrado con color azul. Fibras celulósicas son teñidas de baño que contiene sulfato sódico, en matices de un rojo anaranjado sumamente sólidos a la luz.

5. Si se emplea en este ejemplo, en vez del colorante a base del éster toluolsulfónico del ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico y 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol, 25,7 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3!- carboxílico, procediendo conforme a las indicaciones de arriba, pero omitiendo el tratamiento con hidróxido sódico, se obtiene un colorante que se disuelve en agua y en álcalis diluidos con un color amarillo anaranjado, en ácido sulfúrico concentrado con color azul, y que tiñe fibras celulósicas en matices amarillo anaranjados. Por tratamiento posterior de las coloraciones con medios que ceden cobre, que da mejorada la solidez al lavado de las coloraciones; con éllo queda prácticamente invariado el matiz.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 6

20. El aminoazocolorante que es obtenido, como según el Ejemplo 1, a base del producto de sulfonación diazotado de 21,7 partes de 3-aminopireno, y 13,7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol por copulación débilmente ácida, es disuelto en 800 partes de agua y neutralizado con carbonato sódico, y enfriado a 10°. A esta solución se adiciona 10
25. partes de dicloroquinazolina que ha sido disuelta en 40 partes de acetona. Se agita algún tiempo, calienta dentro de 2 horas a 40°, y dentro de dos horas más a 95°, cuya temperatura es mantenida otras dos horas más. Al efecto se añade a gotas una solución de 6 partes de carbonato sódico en
30. 50 partes de agua, de tal modo que la solución del coloran



1 93 018

te siempre acusa reacción ligeramente alcalina. Al termi
nar la condensación se lleva el producto de condensación
a segregación con 100 partes de cloruro sódico, filtrán
dolo y secándolo. Se obtiene un polvo pardo que se disuel
ve en agua con color anaranjado y que tiñe fibras celuló
sicas naturales y regenerados en matices de un rojo ana-
ranjado de buena solidez a la luz

5.

EJEMPLO 7.

En un baño tintóreo que contiene en 3000 partes de
agua 0,8 partes del colorante obtenible según el Ejemplo 1,
párrafo 1, se incorporan, a 50°, 100 partes de algodón, ha-
ciendo subir la temperatura dentro de media hora a 90°, y
adicionando 30 partes de sulfato sódico cristalizado. Se-
guidamente se tiñe una hora a 90-95°, obteniendo una colora
ción de un rojo puro que se distingue por su muy buena sol
idez a la luz.

10.

15.

Si se tiñe 100 partes de algodón, del modo que se
acaba de indicar, con 1,5 partes del colorante obtenible
con arreglo al ejemplo 4, último párrafo, se obtiene una
colocación rojo anaranjada. Esta coloración es mejorada con
siderablemente con respecto a su solidez al lavado, si es
tratada posteriormente durante media hora a 50°, en un ba
ño que contiene, en 4.000 partes de agua, 3 partes de sul
fato de cobre cristalizado y 1 parte de ácido acético. En
esta operación queda prácticamente invariado el matiz.

20.

25.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser
llevada a la práctica en otras variaciones, a las que alcan
zará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues,
realizarse, empleando los medios y aparatos más adecuados
a cada caso, por quedar todo ello dentro del espíritu de
las reivindicaciones.

30.

1 93 018



N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prio didad de la patente suiza nº 45.113, depositada en Suiza el día 20 de mayo de 1949, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5.

1ª.- Procedimiento para la preparación de azocolo rantes directos, caracterizado porque se engarza aminomo noazocolorantes, que por su parte son obtenidos por copu lación de un ácido 3-aminopirensulfónico diazotado con una

10.

amina primaria de la serie de los bencoles, copulando en posición-p con respecto al grupo amino, con ayuda de com puestos con átomos de halógeno sustituibles del grupo del fósgeno, del cloruro de cianuro, y de la dicloroquinazoli na, con aminoazocolorantes que corresponden a la fórmula general $R_1-N=N-R_2-NH_2$, en la cual R_1 significa cualquier radical aromático, y R_2 un núcleo de benzol, en el cual el grupo $-NH_2-$ queda en posición-p con respecto al grupo $-N=N-$.

15.

20.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca- racterizado porque se lleva a cabo el engarce de ambos aminoazocolorantes con fósgeno.

25.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, ca- racterizado porque se convierte, por condensación, dos mo léculas de un aminomonoazocolorante a base de un ácido 3- aminopirensulfónico diazotado y una amina primaria de la



1 93 01 8

serie de los benzoles que copula en posición-p con respecto al grupo amino, por medio de fósforo en el derivado de urea.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se convierte dos moléculas de un amino monoazocolorante a base de un ácido 3-aminopirensulfónico diazotado y una amina primaria que copula en posición-p con respecto al grupo amino de la serie de los benzoles, por condensación mediante cloruro de cianuro en el derivado de triacina, substituyendo, eventualmente, el tercer átomo de cloro del radical cianuro por el radical $-NH_2$, o el resto de una amina.

15. 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se elige como materia de partida aminomonoazocolorantes que son obtenibles por copulación de aminas primarias de la serie de los benzoles que copulan en posición-p con respecto al grupo amino, con diazocompuestos de aquellos ácidos aminopirensulfónicos que son obtenidos en la sulfonación de 3-aminopireno con ácido sulfúrico concentrado.

20. 6ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes directos.

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

Madrid, a 17 de mayo de 1950.

GIBA, Sociéte Anonyme.

p.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES
P. E.