

PATENTE **1 93 954**
DE
INVENCIÓN

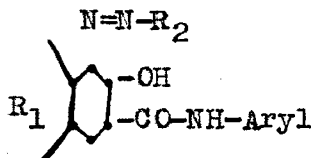
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE AZOCOLORANTES", a favor de la firma suiza, CIBA, Sociéte Anonyme, de Basilea (Suiza).--

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a nuevos valiosos derivados de azocolorantes, si se hace reaccionar con un mol. de un azocolorante que está exento de grupos disolventes, conteniendo la agrupación atómica

5.



en la cual significan

R₁ un radical anular, condensado con el anillo bencénico

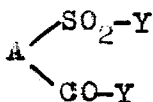
10.

en los sitios señalados con comillas de valencia, y

R₂ un radical conteniendo grupos aroilamino, de un diazocomponente,

dos moles de un monohalogenuro de ácido de la fórmula general

15.





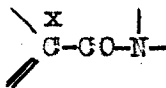
193954

en la cual significan

- A un anillo de cinco eslabones, heterocíclico, que con tiene como eslabones anulares cuatro átomos de carbono ligados entre sí por enlaces dobles conjugados, y
- 5. un átomo de azufre, o, de preferencia, de oxígeno, una
- Y un grupo hidroxilo, y la otra
- Y un átomo de halógeno.

Por compuestos conteniendo grupos aroilamino, aquí han de entenderse tales que contienen la agrupación atómica

10.



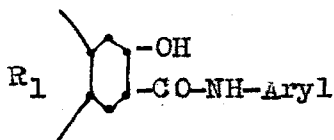
en la cual el átomo de carbono designado con x pertenece a un núcleo aromático.

15.

Un número de colorantes de la fórmula antes citada, es conocido, particularmente, como pigmentos producidos sobre la fibra. Como es sabido, pueden obtenerse los colorantes, asimismo, en substancia, de un modo sencillo, por copu lación de diazocompuestos conteniendo grupos aroilamino, con componentes de copulación que contienen la agrupación atómi-

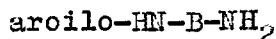
20.

ca



Como diazocompuestos pueden utilizarse al efecto las bases conteniendo grupos aroilamino, diazotadas, que usualmente entran en cuenta para la preparación de colorantes hielo, por ejemplo, las de la composición

25.



en la cual B simboliza un radical benzol, en caso dado ulteriormente substituído. Particularmente dignos de mencionar

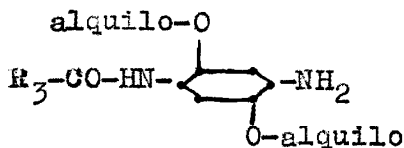
30.

resultan aquí los diazocompuestos de aminas de la fórmula ge



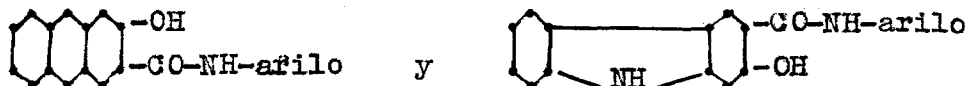
1 93 954

neral



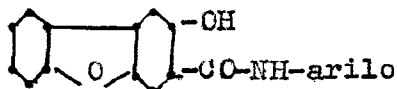
5. en la cual R₃ significa un radical aromático, de la serie de los benzoles, directamente engarzado al grupo-CO que puede contener, eventualmente, asimismo, substituyentes como átomos de halógeno, o grupos metilo, y en el cual los grupos alquilo contienen, de preferencia, sólo pocos átomos de carbono. Como ejemplos para diazocomponentes que pueden servir con ventaja para la preparación de los colorantes, utilizables en el presente procedimiento como materias de partida, se citan: 4-benzoilamino-5-metil-2-metoxi-1-aminobenzol, 4-benzoilamino-2,5-dimetoxi-1-aminobenzol, y en primera línea, 4-benzoilamino-2,5-dietoxi-1-aminobenzol.
- 10.
- 15.

Como componentes de copulación pueden emplearse, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas generales

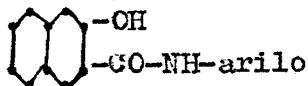


20.

pero especialmente los de la fórmula general



y, ante todo, los de la fórmula general



25.

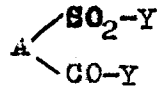
El radical arilo puede ser, al efecto, por ejemplo, un radical naftalina, o un radical de la serie bencénica, como, por ejemplo: fenilo, 2-metilfenilo, 2-metoxifenilo, 4-cloro-2-metilfenilo, 2,5-dimetoxi-4-clorofenilo, 2,4-dimetoxi-5-clorofenilo, 2-metil-4-metoxifenilo, etc.

30.



1 93 954

Como monohalogenuros de ácidos de la fórmula mencionada al principio

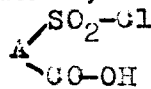


5. entran en consideración en el presente procedimiento los no halogenuros, por ejemplos, los monobromuros y, ante todo, los monocloruros del furano-2-ácido-carboxílico-3-ácido-sulfónico, del 3,4-diclorofurano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico, del 5-clorofurano-2-ácido-carboxílico-3-ácido-sulfónico, del 5-bromofurano-2-ácido-carboxílico-3-ácido-sulfónico, pero particularmente el tiofeno-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico o, preferentemente, el furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico.
- 10.

15. Como halogenuros de ácidos pueden emplearse, conforme al invento, o los ácidos carboxílicos de halogenuro sulfácido de la composición $A \begin{cases} \text{SO}_2\text{-halógeno} \\ \text{CO-OH} \end{cases}$ o los ácidos sulfónicos de halógenuro-ácido-carboxílico de la composición $A \begin{cases} \text{SO}_2\text{-OH} \\ \text{CO-halógeno} \end{cases}$.

20. Para el presente procedimiento resultan apropiados, en primera línea, los halogenuros de ácidos de la índole indicada, que contienen el grupo -CO-halógeno, especialmente el grupo -COCl, a cuyo efecto el grupo -SO₃H no está convertido en el grupo -SO₂-halógeno.

25. Los halogenuros de ácidos, igualmente utilizables en el presente procedimiento, de la fórmula general



30. pueden obtenerse, por ejemplo, transponiendo los ácidos carboxílicos de la fórmula $A \begin{cases} \text{H} \\ \text{COOH} \end{cases}$ con ácido clorosulfónico. La preparación tiene lugar, convenientemente, de modo que se introduce el ácido respectivo a la temperatura ambiente en un exceso de ácido clorosulfónico, haciendo seguidamente reaccionar

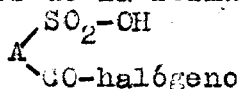


1 93 954

la mezcla durante algún tiempo a temperatura más elevada, por ejemplo, a, aproximadamente, 100°, enfriando y vertiendo sobre hielo, recogiendo el cloruro de ácido que se ha originado, en un disolvente orgánico, por ejemplo, en éter, deshidratando la solución obtenida y separando, finalmente, el disolvente mediante destilación.

5.

Halogenuros de ácidos de la fórmula general

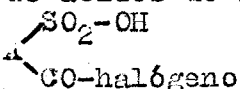


10.

pueden prepararse, por ejemplo, por sulfonación de un halogenuro de ácido de la composición A ^H CO-halógeno. La sulfonación puede llevarse a cabo, por ejemplo, a baja temperatura, mediante trióxido de azufre en dióxido de azufre líquido o, con ventaja particular, en cloruro de metileno (CH₂Cl₂).

15.

Un método especialmente conveniente para la preparación de halogenuros de ácidos de la fórmula



20.

constituye la transposición de ácidos de la fórmula A ^{SO₃H} COOH, particularmente del furano-, o tiofeno-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico, con ayuda de halogenuros de ácidos sulfónicos aromáticos, como cloruro de ácido benzolsulfónico, bromuro de ácido p-toluolsulfónico, o cloruro de ácido p-toluol-sulfónico o, lo que se muestra particularmente ventajoso, con

25.

ayuda de fósgeno. Por regla general es recomendable efectuar esta reacción en presencia de una base orgánica, terciaria, por ejemplo, de trimetilamina, trietilamina, N-metil-norfolina o, de preferencia, piridina. Si se trabaja en ausencia de piridina, y en presencia de trimetilamina, o trietilamina, en

30.

tonces resulta generalmente ventajosa para la marcha sin dificultad de la reacción, una adición de un disolvente orgánico



193954

co inerte, como benzol, clorobenzol, o-diclorobenzol, 1,2,4-triclorobenzol, nitrobenzol, dioxano, etc. Estos métodos ofrecen, además, la ventaja que las mezclas, así obtenidas, que contienen los ácidos sulfónicos - halogenuros de ácido carboxílico, sin más dificultad pueden emplearse para la transposición con los colorantes según el presente procedimiento.

5. Tales mezclas son preparadas, convenientemente, de modo que se introduce, primero, los ácidos de la fórmula

10. $\begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \diagup \\ \text{A} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ en piridina, adicionando seguidamente, a temperatura algo aumentada, por ejemplo, a 30-40° el halogenuro de ácido (por ejemplo cloruro de ácido p-toluolsulfónico), o, respectivamente, haciendo pasar fósgeno gaseoso.

15. Se obtiene un agente de acilación, particularmente valioso, si se añade aún a la mezcla, obtenida con arreglo al modo que se acaba de describir, una base terciaria más enérgica que la piridina, por ejemplo, trimetilamina o, de preferencia, trietilamina. Así se puede, por ejemplo, mezclar los ácidos bibásicos de la fórmula

20. $\begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \diagup \\ \text{A} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ con piridina, adicionar luego el halogenuro de ácido, o introducir fósgeno, agregando finalmente aún trietilamina. Además, se puede mezclar, asimismo, tal ácido bibásico con un disolvente orgánico inerte,

o una conveniente base terciaria (de preferencia trietilamina) y el colorante, introduciendo seguidamente en esta mezcla el

25. halogenuro de ácido, o respectivamente, fósgeno. Finalmente, se puede mezclar también un halogenuro de ácido de la fórmula citada al principio, como por ejemplo, furano-, o tiofeno-2-ácido-carboxílico-5-cloruro de ácido sulfónico, o furano-, o tiofeno-2-cloruro de ácido carboxílico-5-ácido sulfónico (por

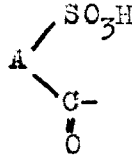
30. ejemplo, preparado según uno de los métodos reseñados más arri



193954

ba), bajo adición de un disolvente orgánico inerte, con trietilamina y el colorante, llevando a cabo luego la acilación del colorante a temperatura aumentada. De todas estas maneras es introducido facilísimamente dos veces el radical

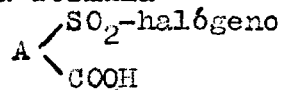
5.



en la molécula de colorante, siendo por una parte esterificado el grupo hidroxilo del radical del componente de copulación y, por la otra, va pasando un segundo radical acilo en

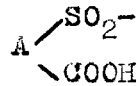
10.

el grupo -NH-acilo. También en la acilación con los halogenuros de ácidos de la fórmula



15.

son obtenidos derivados acilo de esta composición, y no acaso tales con el radical acilo



(compárese igualmente Ruggli, Helv. Chim. Acta, T^o XXIV, pág. 197 (1941)).

20.

Los derivados de colorante que se van originando en esta operación resultan, por regla general, fácilmente solubles en agua. Puede comprobarse fácilmente, si ya no está presente material de partida en la mezcla reaccionar, averiguando si una prueba diluida con agua acidulada ya no contiene

25.

colorante insoluble al agua.

La terminación de elaboración de la mezcla reaccional puede tener lugar, por ejemplo, vertiendo el conjunto, después de haber tenido lugar el enfriamiento, en ácido mineral diluido, por ejemplo, ácido sulfúrico, segregando y separando el

30.

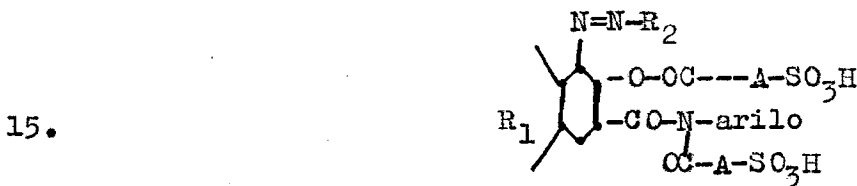
colorante de la solución ácida por adición de cloruro sódico



193954

y, purificando, eventualmente por disolución en agua y reprecipitación con cloruro sódico. Si la mezcla reaccionar contiene un disolvente orgánico, difícilmente soluble o insoluble en el agua, entonces puede ser separado éste, por ejemplo, después de verter en ácido mineral diluido y adición de cloruro sódico, por destilación, eventualmente bajo presión disminuída.

Los derivados de colorantes, obtenibles conforme al presente procedimiento, son nuevos. Corresponden, según los conocimientos actuales (véase asimismo Helv. Chim. Acta, Tº XXIV, fasc. extraordinario págs. 50-57) a la fórmula general



en la cual significan

- R₁ un radical anular, condensado del modo indicado con el radical benzol,
- 20. R₂ un radical conteniendo grupos aroilamino de un diazocomponente, y
- A un anillo de cinco eslabones, heterocíclico, que contiene como eslabones anulares cuatro átomos de carbono enlazados entre sí por enlaces dobles conjugados, y un átomo de azufre, o de oxígeno. Además de los dos grupos -SO₃H- indicados, no contienen grupos disolventes.
- 25.

Los nuevos derivados de colorantes, obtenibles según el presente procedimiento, tienen la propiedad de ser relativamente resistentes contra ácidos diluídos, ante todo a baja

30.



193954

temperatura. En cambio, sorprende la facilidad de su disociabilidad con álcalis, aunque sean débiles, en cuya operación queda restituida la formación del colorante insoluble de partida. De este modo, basta con un brevísimo tratamiento

5. con solución amoniacal acuosa, diluida, fría, para volver a transformar estos derivados de colorantes, prácticamente por completo en los colorantes de partida.

10. En virtud de estas propiedades, los nuevos derivados de colorantes, obtenibles con arreglo al presente procedimiento, constituyen productos valiosísimos, que resultan apropiados, particularmente, para la producción de coloraciones textiles, por ejemplo, coloraciones de fular, y para su empleo en la estampación de tela.

15. Se obtienen resultados sumamente valiosos, si se trata las estampaciones, obtenibles de modo, de suyo conocido, con pastas de estampar ácidas hasta neutras, que contienen los derivados de colorantes preparados según el presente procedimiento, con álcalis, de preferencia, con amoníaco. Este tratamiento alcalino puede tener lugar con ventaja con álcalis débiles y diluidos, en caso deseado, asimismo, con amoníaco gaseoso. El procedimiento de estampación que acaba de mencionarse, forma también un objeto del presente invento.

25. Derivados de colorantes, de composición similar a los obtenibles conforme al presente procedimiento, están descritos en la Memoria de la patente francesa Nº 815.575. No obstante, presenta la estampación con estos conocidos derivados de colorantes ciertas dificultades, puesto que la saponificación de estos productos requiere, generalmente, un cierto tiempo. Ahora bien, si se intenta llevar a cabo, en estas estampaciones, producidas a base de estos conocidos derivados de colorantes,
- 30.



193954

- la saponificación, por ejemplo, por tratamiento con álcalis, entonces, a veces, transcurre esta saponificación tan paulatinamente, que el derivado de colorante soluble, aún tiene tiempo suficiente de desprenderse de la fibra. De este modo,
5. son debilitados, no solo los sitios originariamente estampados, en la intensidad de coloración, sino que, a menudo, el derivado de colorante desprendido, tiene asimismo los sitios no estampados. Se intentó evitar esta desventaja de los productos conocidos, según el procedimiento de la Memoria de pa
10. tente francesa Nº 840.459, de modo que se efectúa la saponifica
ción en soluciones salinas concentradas, a cuyo efecto el elevado contenido salino, debe impedir que los derivados solubles de colorantes sean desprendidos, o que se dificulta el desprendimiento por adición de reducidas cantidades de sales
15. adecuadas, que transforman rápidamente los derivados de colora
ntes solubles en compuestos metálicos difícilmente solubles, como por ejemplo, sales alcalinotérreas. Pero, por regla genera
l, resultan complicados estos métodos, y tan poco usuales para el tintorero, que no podían imponerse en la práctica.
20. En comparación con estos métodos conocidos, el procedi
miento según el cual se emplean los nuevos productos del presente invento, presenta la ventaja que es de un manejo extra
ordinariamente sencillo. Tanto el proceso de estampación mismo, como también la saponificación posteriormente necesari
a, pueden tener lugar con arreglo a los métodos operatorios usuales, no haciendo falta, aparte de los nuevos derivados de colorantes, ningunas substancias poco usuales, ningunas cantidad
es desmesuradamente grandes de materias auxiliares, ni tampoco conjuntos de aparatos especiales. La fácil saponificaci
ón
25. bilidad de los nuevos derivados de colorantes, además, hace
- 30.



193954

posible trabajar de un modo rapidísimo y continuo, y de proteger ámpliamente, tanto el material a estamper como también los aparatos de acciones nocivas, puesto que ni se requieren altas temperaturas, ni reactivos nocivos para la saponificación.

5.

Los derivados de colorantes, conocidos por la memoria de patente francesa 815.575, además, no siempre podían satisfacer para la tintura de fibras de origen animal, particularmente lana, ya que solo pueden ser saponificados a conse-

10.

cuencia de su resistencia a los álcalis, por medio de un tratamiento relativamente enérgico, o de duración más prolongada, de preferencia, un tratamiento con soluciones de hidróxido alcalino. En cambio, los derivados de colorantes obtenibles conforme al presente procedimiento, resultan muy bien

15.

adecuados para la tintura y estampación de la lana, puesto que, en virtud de su relativamente buena resistencia a los ácidos, pueden teñirse fácilmente, del modo usual, en baño ácido, pudiendo volverse a transformar sobre la fibra de lana, mediante un tratamiento muy suave que no perjudica la lana

20.

de ninguna manera, por ejemplo, por breve tratamiento en solución amoniacal diluída, fría, de los productos de partida insolubles. Los derivados de azocolorantes, teñidos del modo usual, por ejemplo, en baño sulfácido, pueden saponificarse fácilmente, en vez de un tratamiento alcalino en frío, asimismo, sobre la fibra, por un tratamiento de duración más

25.

larga en medios neutro hasta ácido en el calor, por ejemplo, a 95-100°C. En esta operación son obtenidas coloraciones variadas que pueden distinguirse, ante todo, por buena solidez a la humedad y buena solidez al frote.

30.

Los siguientes ejemplos sirven para dilucidar el inven



193954

to, sin limitarlo en modo alguno. Al efecto, las partes significan partes en peso, en tanto no se observa otra cosa, los porcentajes, tantos por cientos en peso, estando indicadas las temperaturas en grados celsius.

5.

EJEMPLO 1

10.

15.

20.

25.

30.

17,2 partes de furano-2-ácido carboxílico-5-ácido-sulfónico son disueltas en 120 partes en volumen de piridina seca, bajo agitación, añadiéndose 11,5 partes del azocolorante a base de 4-benzoilamino-2,5-dietoxi-1-aminobenzol diazotado y (2-oxi-3'-naftoilamino)-benzol. Seguidamente se introduce en esta mezcla 10,7 partes de fósgeno a 30-40° dentro de, aproximadamente 1 1/2 hora, calentando luego a 90-95°. Después de una duración reaccional de alrededor de dos horas, ha quedado disuelto el pigmento azul de partida, habiendo resultado una prueba de la mezcla reaccional claramente soluble en agua con color pardo. La mezcla reaccional enfriada a temperatura ambiente, es introducida amasando, seguidamente, en una mezcla de 450 partes de agua y 63 partes de ácido sulfúrico concentrado, adicionando 30 partes de cloruro sódico y calentando a 40-50°, después de lo cual el producto reaccional se va segregando bien en forma resinosa, depositándose. Después de decantada el agua ácida de piridina, es disuelto el residuo en 400 partes de agua, bajo calentamiento a 40-50°, otra vez segregado en forma resinosa con 60 partes de cloruro sódico a 40-50° y secado después de separada el agua salina, en el vacío a 40-50°. El producto reaccional representa un polvo pardo que se disuelve en agua fácilmente y claramente con un color pardo, segregando rápidamente con álcalis diluidos, por ejemplo, amoníaco, por saponificación, otra vez el pigmento insoluble de partida, azul.



193054

EJEMPLO 2

5. 4,8 partes de furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido sulfónico son disueltas bajo agitación en 40 partes en volumen de piridina seca, adicionando 3,6 partes del azocolorante a base de 4-benzoilamino-2,5-dietoxi-1-aminobenzol diazotado y (2'oxi-3'-naftoililamino)-benzol. Seguidamente se añade a esta mezcla reaccional 5,2 partes de sulfocloruro de p-toluol y luego todavía 11,6 partes de trietilamina. Entonces se calienta la mezcla reaccional bajo agitación a 90-95°, habiendo quedado efectuada, después de una breve duración reaccional (15 minutos) la acilación y resultado claramente soluble en agua una prueba de la mezcla reaccional. El producto, obtenido por precipitación con cloruro sódico, de solución acuosa (del modo correspondiente al ejemplo 1), está idéntico al producto del ejemplo 1.
- 10.
- 15.

- Si se acila el colorante a base de 4-benzoilamino-2,5-dietoxi-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'oxi-3'-naftoililamino)-2-metoxibenzol con arreglo a las indicaciones anteriores, entonces se obtiene un acilcompuesto que se disuelve en el agua, igualmente, con color pardo.
- 20.

EJEMPLO 3.

- 5,2 partes de tiofeno-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico, son disueltas bajo agitación en 40 partes en volumen de piridina seca y añadidas 2,85 partes de azocolorante a base de 4-benzoilamino-2,5-dietoxi-1-aminobenzol diazotado y (2'-oxi-3'-naftoililamino)-benzol. A esta mezcla reaccional seguidamente aún se agregan 5,2 partes de sulfocloruro de p-toluol, calentando acto seguido la mezcla reaccional a 90-95°. Después de una duración reaccional de, aproximadamente, 10 minutos, está disuelto el pigmento azul de partida y
- 25.
- 30.



103954

- una prueba de la mezcla reaccional ha quedado claramente soluble en agua, con un color pardo. La mezcla reaccional enfriada a temperatura ambiente, se introduce, entonces, bajo agitación, en una mezcla de 150 partes de agua y 18 partes de ácido sulfúrico concentrado, adicionando 10 partes de cloruro sódico y calentando a 40-50°, después de lo cual el producto reaccional se va segregando bien, en forma resinosa, depositándose. Después de decantada, el agua ácida de piridina, es disuelto el residuo en 150 partes de agua, bajo calentamiento a 40-50°, siendo otra vez segregado en forma sólida el producto reaccional con 15 partes de cloruro sódico a 40-50°, separado filtrando por aspiración y secado en el vacío a 40-50°. El producto reaccional es un polvo pardo, que se disuelve fácil y claramente con color pardo en el agua, volviendo a segregarse con álcalis diluidos, por saponificación, el pigmento de partida insoluble azul.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 4.

- 5 partes de la sal disódica anhidra del furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico son mezcladas bajo agitación con 40 partes en volumen de piridina seca, adicionando 4,5 partes de sulfocloruro de p-toluenol y seguidamente aún 1 parte de azocolorante a base de 4-benzoilamino-2-,5-dietoxi-1-anilino benzol diazotado y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol. Esta mezcla reaccional es calentada bajo agitación a 90-95°, después de lo cual, al cabo de una duración reaccional de aproximadamente 2 a 3 horas, ha quedado soluble en agua una prueba, con un color pardo. El aislamiento del producto de acilación tiene lugar conforme al método operatorio descrito en el Ejemplo 1, y el producto reaccional pardo, obtenido, resulta idéntico al producto del Ejemplo 1.
- 20.
- 25.
- 30.



193954

EJEMPLO 5.

- 6 partes de furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido sulfónico, son introducidas en 40 partes en volumen de clorobenzol seco, adicionando 16 partes de trietilamina y, seguidamente, todavía, 6,5 partes de sulfocloruro de p-toluol. Esta mezcla reaccional es luego calentada bajo agitación a más o menos 50-70°, obteniéndose después de algún tiempo un producto pardo aceitoso de reacción, que se va depositando en el fondo. Entonces aún se agregan a esta mezcla reaccional 0,5 partes del azocolorante a base de 4-benzoilamino-2,5-dietoxi-1-aminobenzol diazotado y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol, calentando seguidamente bajo agitación la mezcla, hasta ligera ebullición, en cuya operación el pigmento de partida azul va disolviéndose paulatinamente, obteniéndose una mezcla reaccional parda. La mezcla reaccional, enfriada a la temperatura ambiente, es vertida en ácido sulfúrico diluido, adicionando cloruro sódico, separando seguidamente el clorobenzol por destilación en el vacío juntamente con agua. El residuo es diluido en agua bajo calentamiento, liberado por filtración de algún pigmento de partida no disuelto, siendo otra vez precipitado de la solución el producto reaccional con cloruro sódico y secado en el vacío. Corresponde al producto del Ejemplo 1.

- Un acilcompuesto que se disuelve en agua con color pardo rojizo es obtenido, si se acila el colorante a base de 4-benzoilamino-5-metil-2-metoxi-1-aminobenzol diazotado y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol según las indicaciones de este Ejemplo.

EJEMPLO 6.

30. 6,5 partes de furano-2-ácido-carboxílico-5-cloruro



193954

- de ácido sulfónico son disueltas bajo ligero calentamiento en 40 partes en volumen de piridina seca y seguidamente adicionadas 1,1 partes del azocolorante a base de 4-benzoilamino-2,5-dietoxi-1-aminobenzol diazotado y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol. La mezcla reaccional es calentada seguidamente bajo agitación a 90-95°. Después de aproximadamente 1/4 de hora de duración reaccional ha quedado disuelto el pigmento de partida azul, habiéndose originado una mezcla reaccional parda; resultando una prueba de la misma soluble en agua con color pardo. El aislamiento del producto de acilación efectúase otra vez de la manera correspondiente al método operatorio descrito en el Ejemplo 1, y el producto reaccional obtenido es idéntico al mismo.

EJEMPLO 7.

15. Se prepara una pasta de estampación, que consta de 40 partes del producto de reacción (obtenible conforme al Ejemplo 1), a base de furano-2-ácido-carboxílico-5-ácido sulfónico y fósgeno con el azocolorante a base de 4-benzoilamino-2,5-dietoxi-1-aminobenzol diazotado y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol,
20. 360 partes de agua
100 partes de tioglicol,
500 partes de solución concentrada espesa de tragacanto-almidón neutra.
25. 1000 partes.

30. Esta tinta de estampación es aplicada sobre un tejido de algodón, secada y vaporizada, con ventaja, 3-10 minutos en el aparato Mather Platt. Seguidamente se desarrolla la presión por una breve pasada (aproximadamente 1 minuto) por una solución amoniacal al 1-2 por ciento, malteándose seguidamente y



193054

saponificando hirviendo. De este modo se obtiene una sólida e intensa estampación azul.

EJEMPLO 8.

5. En un baño tintóreo, consistente en 3 partes del colorante obtenible según el Ejemplo 1, 3.000 partes de agua, y 50 partes de ácido sulfúrico al 10 por ciento, son teñidas 100 partes de lana, primero durante media hora a 40-90°, seguidamente aún durante un cuarto de hora a 90-95°. Durante este lapso, el colorante ha quedado totalmente desarrollado sobre la lana y se obtiene una coloración de lana parda. Se
10. seguidamente es desarrollada la coloración a la temperatura ambiente en una solución amoniacal al 1-2 por ciento, durante aproximadamente 5 minutos, enjuagada con una solución que contiene 2 g. de la sal sódica del ácido N-bencil-~~h~~-hepta
15. decil-bencimidazol-disulfónico por litro de agua, saponificada a 40-50° durante 10 minutos, lavada y secada.

De esta manera es obtenida una intensa coloración azul

- La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras variaciones que las citadas a
20. título de ejemplo, a las que alcanzará igualmente la protección que se recaba, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de la invención.

N O T A

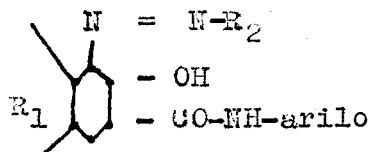
- Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de
25. prioridad de la patente suiza nº 47.105, depositada en Suiza, el día 22 de julio de 1949, y se declaran como nuevas y de



193054

propia invención las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de azocolorantes, caracterizado porque se hace reaccionar con un mol. de un azocolorante que está libre de grupos de acción disolvente, y que contiene la agrupación atómica



5.

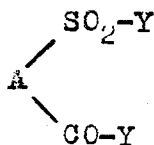
10.

en la cual significan

R₁ un radical anular, condensado en los sitios señalados por comillas de valencia con el anillo bencénico, y
R₂ un radical conteniendo grupos aroilamino de un diazo componente,

15.

dos moles de un monohalogenuro de ácido de la fórmula general



en la cual significan

20.

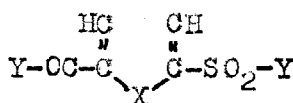
A un anillo de cinco eslabones, heterocíclico, que contiene como eslabones anulares cuatro átomos de carbono unidos entre sí por enlaces dobles conjugados, y un átomo de azufre o de preferencia, de oxígeno, una Y un grupo hidróxilo, y la otra

25.

Y un átomo de halógeno.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación de patente 1, caracterizado porque se emplean halogenuros de ácido de la fórmula general

30.



en la cual significan X un átomo de oxígeno, o de azufre,



103054

una Y un grupo hidroxilo, y la otra Y un átomo de halógeno.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea un cloruro de ácido que se obtiene, si se trata furano-, o tiofeno-2-ácido-carboxílico-5-ácido-sulfónico, en presencia de una base terciaria con un cloruro de ácido sulfónico, aromático o, de preferencia, con fósforo.

4^a.- Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de azocolorantes.

10. 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 19 de julio de 1950.

GIBA, Sociéte Anonyme.

p.a.

JANIE ISERN MIRALLES

P. P.