



25

198474

PATENTE
DE
INVENCIÓN

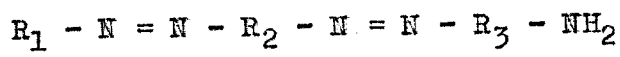
198474

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

MALE REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a nuevos valiosos tri-
sazocolorantes, si se copula diazodisazocompuestos de ami-
nas de la fórmula general



- 5. en la cual significan
 - R₁ un radical heterocíclico con un heteroanillo de cinco eslabones que presenta, por lo menos, dos heteroátomos, entre ellos, a lo menos, un átomo de nitrógeno, enlazado exclusivamente en forma de anillo,
 - 10. R₂ el radical de un componente intermedio de la serie bencénica o de las naftalinas, de preferencia, uno que contiene, en posición vecina, al grupo azo que une R₂ con R₃, un grupo que está apto para participar en la formación de complejos metálicos, y
 - 15. R₃ el radical, engarzado en posición-6 al grupo azo,



198474

de un ácido 5-oxinaftalin-7-sulfónico, el cual está enlazado en, por lo menos, una de las posiciones 1 y 2, directamente o, de preferencia, sobre un eslabón de puente, con el grupo-NH₂- diazotable,

5. con azocomponentes que están, por sí solos, aptos para la formación de compuestos metálicos complejos.

Los aminodisazocolorantes de la fórmula arriba citada, pueden prepararse, si se copula un diazocompuesto de

10. una amina de la fórmula R₁-NH₂ con un componente intermedio de la composición H-R₂-NH₂, diazotando ulteriormente el amino monoazocolorante obtenido y llevando a cabo la copulación del mismo, en medio alcalino con un compuesto de la fórmula H-R₃-NH₂ (R₁, R₂ y R₃ tienen el significado indicado en el párrafo anterior).

15. Los componentes iniciales de la fórmula R₁-NH₂ que al efecto sirven de materias de partida, contienen un heteroanillo de cinco eslabones, con el cual puede estar directamente enlazado el grupo-NH₂-, si bien puede estar engarzado, asimismo, con un anillo aromático, por ejemplo, un anillo

20. bencénico que, de su parte, está enlazado con el heteroanillo mencionado, o por un engarce sencillito directo, o condensado (es decir, en el caso citado en último lugar pertenecen dos átomos anulares de carbono del anillo aromático, asimismo, al heteroanillo). El heteroanillo contiene, por lo menos,

25. dos heteroátomos, de los cuales uno es un átomo de nitrógeno enlazado exclusivamente en forma de anillo, por lo tanto un átomo de nitrógeno, cuyas tres valencias están todas saturadas por la formación de anillo. La fabricación de los

30. colorantes de la presente invención queda, por lo demás, facilitada, si se parte de tales componentes iniciales que es-

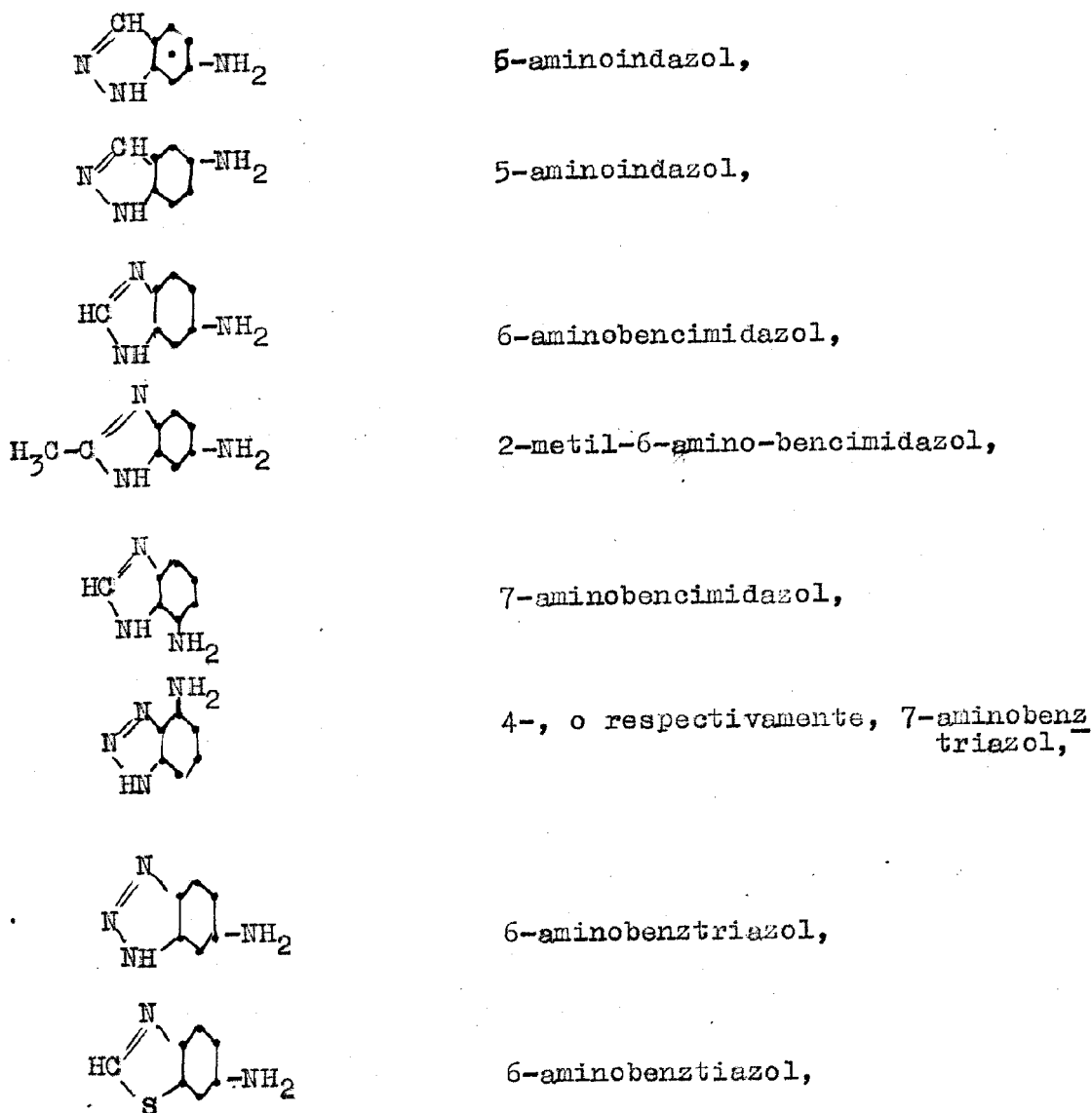


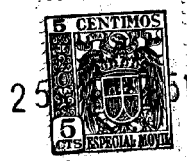
198474

tán libres de grupos oxi que producen en estos componentes aptitud para la copulación.

Se obtienen valiosos resultados, por ejemplo, con tales componentes iniciales de la fórmula R_1-NH_2 , en los cuales el grupo amino está enlazado con un anillo bencénico, del cual dos átomos anulares de carbono vecinos pertenecen, simultáneamente, a un heteroanillo de cinco eslabones con, por lo menos, dos átomos de nitrógeno, a cuyo efecto, a lo menos uno de dichos átomos de nitrógeno, es un átomo de nitrógeno engarzado exclusivamente en forma de anillo.

Como ejemplos de componentes iniciales apropiados, se citan las siguientes combinaciones:

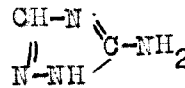
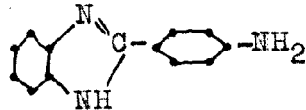
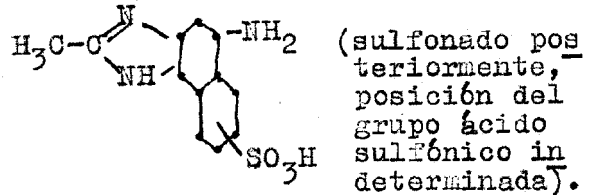
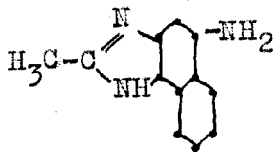




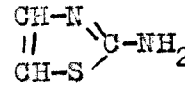
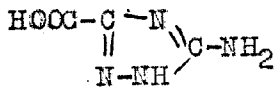
198474

así como los compuestos de las fórmulas

5.



10.



15.

Las aminas de la fórmula $H-R_2-NH_2$, que en la constitución de los aminodisazocolorantes de la fórmula mencionada al principio, sirven como componentes intermedios, pueden pertenecer, por ejemplo, a la serie de las naftalinas o, de preferencia, a la serie bencénica. El sustituyente que está apto para tomar parte en la formación de complejos metálicos puede ser, por ejemplo, un grupo hidróxilo, un grupo ácido carboxílico, un grupo $-O-CH_2-COOH-$ o, especialmente, un grupo alcoxi; entre los grupos alcoxi se debe hacer resaltar, particularmente, el grupo etoxi y, ante todo, el grupo metoxi. Por consiguiente entran en consideración como componentes intermedios, por ejemplo, las siguientes combinaciones:

20.

25.

Aminobenzol

1-amino-3-metilbenzol,

1-aminonaftalina,

1-amino-2-metoxinaftalina,

ácido 1-amino-2-metoxinaftalina-6- o -7-sulfónico,

30.

1-amino-2-carboximetoxinaftalina,

1-amino-2-metoxi-6-2-etoxibenzol,

1-amino-2-metoxi-6-2-etoxi-5-metilbenzol,



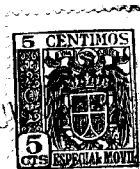
25
198474

- 1-amino-2.5-dimetoxi-6-2.5-dietoxibenzol,
1-amino-2-etoxi-5-metoxibenzol,
1-amino-2-metoxi-5-etoxibenzol,
1-amino-2-propiloxi-5-metoxibenzol,
5. 1-amino-2-carboximetoxi-5-metilbenzol,
1-amino-2-oxi-5-metilbenzol,
1-acetilamino-2-oxibenzol (disociándose después de efectuada la copulación, el grupo acetilo).

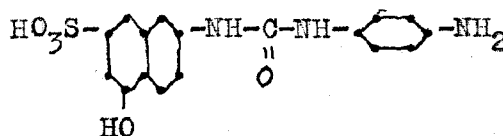
10. Los azocomponentes de la fórmula $H-R_3-NH_2$ constituyen derivados de la naftalina que contienen en posición-5 un grupo hidróxilo, en posición-7- un grupo ácido sulfónico y, o en una de las posiciones 1 y 2 en enlace directo, en el núcleo de naftalina o, a lo menos, en una de las posiciones 1 y 2, enlazado por un eslabón de puente con éste, el grupo $-NH_2-$ diazotable. Como compuestos de esta índole que contienen el grupo $-NH_2-$ directamente en el núcleo de naftalina, han de mencionarse, por ejemplo, ácido 1-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-amino-5-oxinaftalin-1.7-disulfónico, y ácido 20. 1-cloro-2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico.

- Como combinaciones de la composición $H-R_3-NH_2$ que contienen el grupo $-NH_2-$ en posición-2 externa, es decir, enlazado mediante un eslabón de puente, deben citarse, por ejemplo, los siguientes derivados del ácido 1- y 2-amino-25. -5-oxinaftalin-7-sulfónico:
ácido 1-(4'-aminofenil)-amino-5-oxinaftalin-7.3'-disulfónico,
ácido 2-(4'-aminofenil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
ácido 2-(3'-aminofenil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
ácido 2-(3'-aminobenzoil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
30. ácido 2-(4'-aminobenzoil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,

25

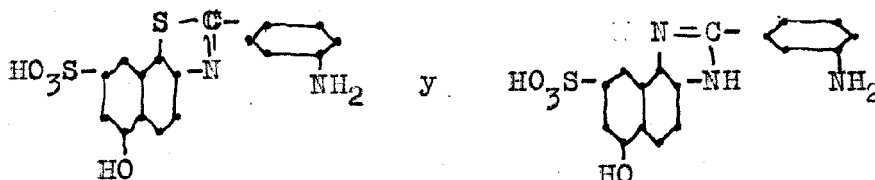


el derivado asimétrico de la urea, de la fórmula

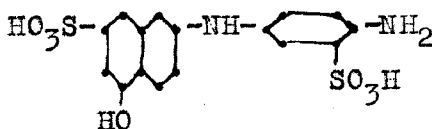


198474

5. además, también tales combinaciones que se derivan de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico que están enlazados, además de la posición-2, asimismo, en la posición-1 del núcleo de naftalina, por lo tanto, por un anillo condensado con el núcleo de naftalina, con el grupo-NH₂- diazotable, como por ejemplo, los compuestos de las fórmulas
- 10.



15. Se muestra como particularmente valioso el ácido 2--(4'-amino-fenil)-amino-5-oxinaftalin-7.3'-disulfónico de la fórmula

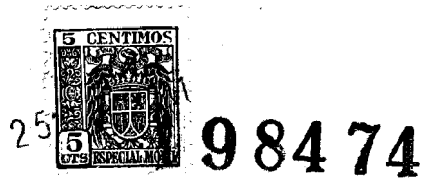


20.

En la fabricación de los aminodisazocolorantes de la fórmula $\text{R}_1-\text{N}=\text{N}-\text{R}_2-\text{N}=\text{N}-\text{R}_3-\text{NH}_2$, conforme al método anteriormente descrito convenientemente, tiene lugar la copulación de diazocompuestos de las aminas de la fórmula R_1-NH_2 , generalmente, en medio ligeramente ácido, por ejemplo, ácido acético. Si los componentes intermedios $\text{H}-\text{R}_2-\text{NH}_2$ presentan solo una capacidad de copulación reducida, resulta en general ventajoso, copularlos en forma de sus ácidos ω -metansulfónicos, disociándose ulteriormente otra vez el grupo ácido metansulfónico. El diazotado de los aminomonoazocolorantes de

25.

30.

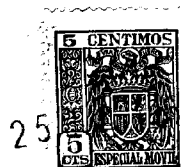


la composición $R_1-N=N-R_2-NH_2$ puede efectuarse según los métodos usuales, de suyo conocidos, por ejemplo, con ayuda de ácido clorhídrico y nitrito sódico, Los diazomonoazocompuestos así obtenibles, seguidamente son copulados, en medio alcalino, por ejemplo, alcalicarbonato alcalino, con los azocomponentes de la composición $H-R_3-NH_2$.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- Con arreglo al presente procedimiento, son copulados los diazodisazocompuestos de la fórmula facilitada al principio, con tales azocompuestos que están aptos, por sí solos, para la formación de compuestos metálicos complejos. Al efecto, entran en consideración, por ejemplo, compuestos que contienen una agrupación ácido salicílica, siempre que aún estén copulables con los diazodisazocompuestos respectivos. El mismo ácido 1-oxi-benzol-2-carboxílico y sus productos de sustitución, de suyo todavía copulables, como ácido 6-metil-1-oxibenzol-2-carboxílico, pueden ser copulados solamente con una parte de los diazodisazocompuestos que en el presente procedimiento entran en cuenta, de preferencia, con tales que están en posición vecina al grupo amino diazotado, libres de sustituyentes que agravan la copulación, como los grupos ácido sulfónicos.

Aquí se muestran, como azocolorantes particularmente valiosos, 8-oxiquinolininas, como por ejemplo, ácido 8-oxiquinolin-7-sulfónico, y, ante todo, la misma 8-oxiquinolina.

- 25.
- 30.
- Los aminodisazocolorantes son ventajosamente diazotados conforme al así llamado método indirecto, copulando por ejemplo, una solución, o suspensión que contiene el amino-disazocolorante en forma de una sal alcalina y, convenientemente, todavía un reducido exceso en álcali libre, así como la necesaria cantidad de nitrito, con un exceso de ácido



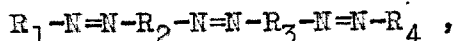
198474

clorhídrico diluido.

La copulación del aminodisazocompuesto con el azocompuesto de la índole indicada, tiene lugar con ventaja, en medio alcalino, por ejemplo, alcalicarbonato- o hidroxidoalcali-
 5. linotérreo alcalino, eventualmente bajo adición de materias que fomentan la copulación, como la piridina.

En general, resulta recomendable, determinar las materias de partida, de modo que, en los trisazocolorantes están presentes en suma dos grupos ácido sulfónicos.

10. Los nuevos trisazocolorantes, obtenibles según el presente procedimiento, corresponden a la fórmula general



en la cual significan

15. R_1 un radical heterocíclico con un hétéroanillo de cinco eslabones que presenta, por lo menos, dos hétéroátomos, entre ellos, a lo menos, un átomo de nitrógeno en enlace exclusivamente anular,
20. R_2 el radical de un componente intermedio de la serie de los bencoles o naftalinas, de preferencia, uno de la índole que contiene, en posición vecina, al grupo azo, que enlaza R_2 con R_3 , un grupo que está apto para tomar parte en la formación de complejos metálicos,
25. R_3 el radical engarzado en posición-6 al grupo azo que engarza R_2 con R_3 , de un ácido 5-oxinaftalín-7-sulfónico, que está enlazado en, por lo menos, una de las posiciones 1 y 2, directamente, o, de preferencia, mediante un eslabón de puente, al grupo azo que enlaza R_3 con R_4 , y
30. R_4 el radical de un grupo azo, apto por sí solo pa

198474 25 JUN



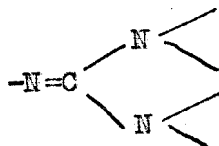
ra la formación de complejos metálicos.

Estos colorantes resultan adecuados para teñir los más variados materiales, por ejemplo, fibras animales, como lana, seda, y cuero, pero, especialmente, para la tintura y estampación de materiales conteniendo celulosa, como algodón, lienzo, seda artificial y lana celulósica a base de celulosa regenerada. Los colorantes pueden ser tratados, ventajosamente, sobre la fibra o, respectivamente, en parte sobre la fibra y en parte en el baño tintóreo con medios que desprenden metal,

- 5.
- 10.
- 15.

En algunos casos pueden obtenerse coloraciones particularmente valiosas, si se trabaja con arreglo al procedimiento, según el cual las coloraciones o estampaciones producidas con los colorantes libres de metal, son posteriormente tratadas con tales soluciones acuosas que contienen productos de condensación-formaldehído básicos de compuestos que presentan, a lo menos, una vez la agrupación atómica

25.



en la molécula, por ejemplo, diciandiamida y diciandiamidina, o los que, por ejemplo, como la cianamida, pueden fácilmente transponerse en tales compuestos, y que contienen compuestos

30.



198474

de cobre hidrosolubles, particularmente complejos. Procedimientos de esta índole son descritos, por ejemplo, en la memoria de la patente española nº 174.110.

5. Los siguientes ejemplos sirven para dilucidar el invento, sin limitarlo de manera alguna. Al efecto, partes significan partes en peso y los por cientos, porcentajes en peso; las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

10. 13.3 partes de 6-aminoindazol son disueltas en 300 partes de agua fría y 45 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento, y diazotadas después de la adición de un poco de hielo, mediante adición súbita de una solución de 7.6 partes de nitrito sódico en 35 partes de agua. Se adiciona algo de ácido sulfamínico, hasta que haya desaparecido la reacción de nitrito, copulando, seguidamente, de modo, de suyo conocido, en medio ácido acético, bajo enfriamiento mediante hielo, con 13.7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol.
15. Una vez terminada la copulación, es adicionado tanto ácido clorhídrico, hasta que se presenta reacción ácida al congo, es separado por filtración al monoazocolorante totalmente precipitado, el cual es, seguidamente, amasado en una mezcla de 1.000 partes de agua y 108 partes de ácido sulfúrico al 95 por ciento y, a 20°, diazotado con rápida adición de 10 partes de nitrito sódico como solución al 20 por ciento. La diazotación queda terminada al cabo de 5 a 10 minutos; el diazomonoazocompuesto ha quedado completamente disuelto.
20. Seguidamente, es copulado, bajo enfriamiento, mediante hielo, en solución alcalina de carbonato sódico con 41 partes de ácido 2-(4'-aminofenil)-amino-5-oxinaftalin-7.3'-disulfónico.
25. Después de terminada la copulación, es separado por
- 30.

198474



- filtración el disazocolorante segregado por precipitación, lavándose en el filtro con disolución de cloruro sódico al 10 por ciento, hasta que ya no puede comprobarse componente de copulación alguno. El disazocolorante obtenido es disuelto en el calor en 1.500 partes de agua y 13.5 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, enfriado por adición de hielo, hasta aproximadamente 10°, mezclando con 7 partes de nitrito sódico como solución al 20%, y diazotado por adición súbita de 58 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento, las cuales han sido diluidas con 150 partes de agua. El diazocompuesto es sometido unas cuantas horas a agitación mecánica, bajo enfriamiento con hielo, destruyendo el exceso de nitrito con ácido sulfamínico, y se adiciona por lo pronto, una solución débilmente clorhídrica de 14.5 partes de 8-oxiquinolina y, seguidamente, una solución de 60 partes de carbonato sódico en 250 partes de agua. Después de terminada la copulación, es separado por filtración y secado, el colorante precipitado. Forma un polvo negro que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un color verde azulado, en agua con color violeta azulado y que tiñe el algodón según el procedimiento de cuprificación posterior en uno o dos baños en matices de un azul marino sólido a la vado y luz.

- Si se substituye el primer componente de copulación por la correspondiente cantidad de 1-amino-2-carboximetoxi-5-metilbenzol, se obtiene un colorante similar que tiñe algo más verdoso; con 1-amino-2.5-dimetoxibenzol varía el matiz más aún hacia el lado verde, mientras que el 1-amino-3-metilbenzol suministra un violeta. Si se emplea, como componente inicial, el 5-aminodiazol, procediendo de modo similar como

198474 25



en el Ejemplo 1, se obtiene un colorante prácticamente idéntico; todos se distinguen por una muy buena solidez al lavado.

EJEMPLO 2

- 14.7 partes de 2-metil-6-aminobencimidazol son disueltas en 100 partes de agua y 25 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento y diazotadas, después de agregar un poco de hielo, por rápida adición de 35 partes de una solución de nitrato sódico al 20 por ciento. Se somete durante breve tiempo a agitación mecánica, bajo enfriamiento, se destruye un eventual exceso de nitrato con ácido sulfámico, y se copula del modo conocido con una solución ácido clorhídrica de 13.7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol, a cuyo efecto se amortigua el ácido clorhídrico libre con acetato sódico. Después de terminada la copulación se separa por filtración el monoazocolorante, el cual es lavado con solución de cloruro sódico al 5%, acidulado con un poco de ácido clorhídrico, y seguidamente suspendido en 350 partes de agua fría. Por lo pronto se añaden 22 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, seguidamente 35 partes de una solución de nitrato sódico al 20 por ciento y un poco de hielo, diazotando por adición súbita de 58 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento. La diazotación queda rapidísimamente terminada, resultando completamente disuelto el diazomonoazocompuesto. Este es copulado bajo enfriamiento, mediante hielo con una solución alcalina de carbonato sódico de 41 partes de ácido 2-(4'-aminofenil)-amino-5-oxinaftalín-7.3'-disulfónico. Después de terminada la copulación se agrega para completar la precipitación un poco de cloruro sódico, se separa por filtración el disazocolorante, lavando posteriormente en el filtro con solución de cloruro sódico al 15 por ciento, has
5.
10.
15.
20.
25.
30.

198474 25

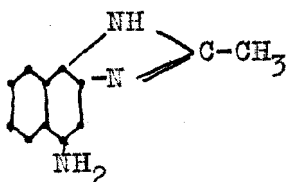


ta que ya no puede comprobarse ningún componente de copulación. El colorante es, seguidamente, disuelto en 1.000 partes de agua tibia, bajo adición de 20 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, diazotando después

- 5. de la adición de hielo y 35 partes de una solución de nitrato sódico al 20 por ciento, por súbita adición de 58 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento. Se somete durante algún tiempo a agitación mecánica bajo enfriamiento, se destruye el nitrito que aún exista mediante ácido sulfamínico, se añade una solución ácido clorhídrica de 14.5 partes de 8-oxiquinolina y, seguidamente, 60 partes de carbonato sódico, disueltas en 250 partes de agua. El trisazocolorante obtenido es separado por filtración y secado. Forma un polvo negro, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con un azul negruzco, en el agua con color azul y que tiñe algodón según el procedimiento de cuprificación posterior en uno o dos baños, en matices sólidos de azul marino.

Se obtienen colorantes muy semejantes, si el 2-metil-6-aminobencimidazol es substituído por el 6-amino-, o respectivamente, 7-amino-bencimidazol. Se llega a un colorante que tiñe en un azul marino negruzco, si como componente inicial es utilizado 6-aminobencimidazol y como primer componente de copulación el 1-amino-2-oxi-5-metilbenzol. Si se emplea el amino-naftoimidazol de la fórmula

25.



como componente inicial, se obtiene un colorante que tiñe en un azul marino verdoso.

30.



EJEMPLO 3. 198474

- 13.4 partes de 6-aminobenzotriazol son disueltas bajo adición de 45 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento en 100 partes de agua. Se añade algo de hielo, diazotando por
5. precipitada adición de 35 partes de una solución de nitrito sódico al 20 por ciento. Una vez destruido un eventual exceso de nitrito, se copula con una solución ácido clorhídrica de 13.7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metil-benzol, amortiguando el ácido clorhídrico con acetato sódico. La copulación
10. queda terminada en pocas horas. El monoazocolorante es separado por filtración, disuelto en 1.000 partes de agua fría y 33 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, mezclando con 36 partes de una solución de nitrito sódico al 20 por ciento y diazotado, a aproximadamente 15^o, por precipitada adición de 76 partes de agua. La diazotación tiene lugar
15. muy rápidamente, obteniéndose, primero, una disolución clara, seguidamente una precipitación arenosa. Después de una agitación de aproximadamente una hora, se copula bajo enfriamiento con hielo con una solución conteniendo un exceso de carbonato sódico, o bicarbonato sódico, de 41 partes de ácido 2-(4'-aminofenil)-amino-5-oxinaftalín-7.3'-disulfónico. Después de terminada la copulación se calienta a 70^o aproximadamente, precipitando por adición de 15 partes de cloruro sódico por cada
20. vez 100 partes de mezcla de copulación y filtrando a más o menos 30-35^o, es decir, cuando lo que se corre en el papel de filtro haya quedado aproximadamente incoloro. En el filtro es lavado con solución de cloruro sódico al 15%, hasta que todo componente de copulación excesivo haya quedado separado. El disazocolorante es disuelto bajo adición de 13 partes de
25. solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, a 50^o, en
30. 2000 partes de agua. Se deja enfriar, se añaden 35 partes

198474



- de solución de nitrito sódico al 20 por ciento y tanto hielo que la temperatura importe aproximadamente 10°. Seguidamente es diazotado por precipitada adición de 70 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento, que hayan sido diluidas con 100 partes de agua. Se somete durante unas cuantas horas bajo enfriamiento a agitación, se destruye el exceso de nitrito, se adiciona primero una disolución ácido clorhídrico de 14.5 partes de 8-oxiquinolina y, seguidamente, 75 partes de carbonato sódico, disueltas en 240 partes de agua. Después de terminada la copulación, el colorante precipitado es separado por filtración y secado. Constituye un polvo negruzco que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con azul verdoso, en agua con un color violeta azulado y que tiñe el algodón posteriormente cuprificado en matices de un azul marino muy sólidos al lavado.
5. partes de agua. Se somete durante unas cuantas horas bajo enfriamiento a agitación, se destruye el exceso de nitrito, se adiciona primero una disolución ácido clorhídrico de 14.5 partes de 8-oxiquinolina y, seguidamente, 75 partes de carbonato sódico, disueltas en 240 partes de agua. Después de terminada la copulación, el colorante precipitado es separado por filtración y secado. Constituye un polvo negruzco que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con azul verdoso, en agua con un color violeta azulado y que tiñe el algodón posteriormente cuprificado en matices de un azul marino muy sólidos al lavado.
10. partes de agua. Se somete durante unas cuantas horas bajo enfriamiento a agitación, se destruye el exceso de nitrito, se adiciona primero una disolución ácido clorhídrico de 14.5 partes de 8-oxiquinolina y, seguidamente, 75 partes de carbonato sódico, disueltas en 240 partes de agua. Después de terminada la copulación, el colorante precipitado es separado por filtración y secado. Constituye un polvo negruzco que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con azul verdoso, en agua con un color violeta azulado y que tiñe el algodón posteriormente cuprificado en matices de un azul marino muy sólidos al lavado.
15. partes de agua. Se somete durante unas cuantas horas bajo enfriamiento a agitación, se destruye el exceso de nitrito, se adiciona primero una disolución ácido clorhídrico de 14.5 partes de 8-oxiquinolina y, seguidamente, 75 partes de carbonato sódico, disueltas en 240 partes de agua. Después de terminada la copulación, el colorante precipitado es separado por filtración y secado. Constituye un polvo negruzco que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con azul verdoso, en agua con un color violeta azulado y que tiñe el algodón posteriormente cuprificado en matices de un azul marino muy sólidos al lavado.

En el Cuadro siguiente están relacionados algunos colorantes que pueden obtenerse de un modo enteramente similar.



Componente inicial	1er. componente de copulación	2º componente de copulación	Componente final	Matiz de la coloración cuprificada
				azul marino negruzco
				azul marino negro-verdoso
		"	"	azul marino encarnado
2				azul marino encarnado
"				negro pardusco
"				azul marino negruzco
"		"	"	azul marino verdoso

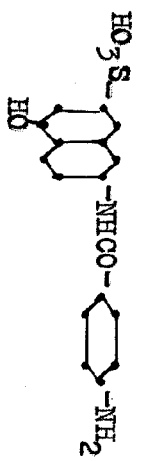
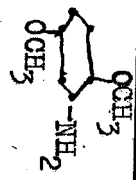
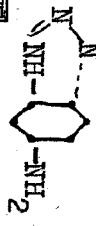
(copulado alq. con 1-acetilamino-2-oxibenzol y saponificado, seguidamente el grupo acetilamino)

198474

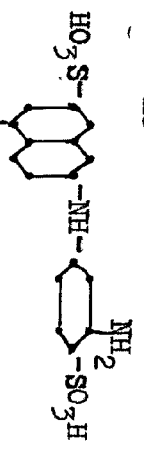
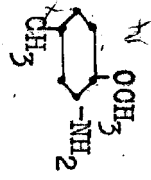


198474

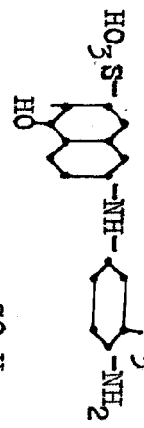
Componente inicial	1er. componente de copulacion	2º componente de copulacion	Componente final	Maticz de la coloracion cuprificada
				negro azulado
"				azul marino rojizo
"				azul marino negruzco
"			"	azul negruzco
"			"	azul marino
	"	"	"	azul marino



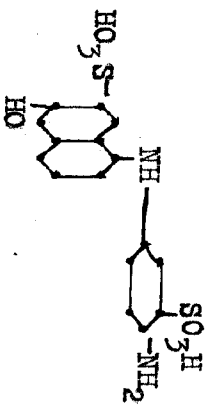
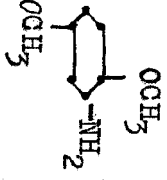
negro azulado



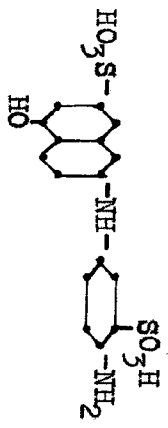
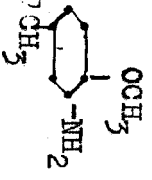
azul marino rojizo



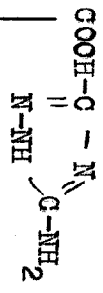
azul marino negruzco



azul negruzco



azul marino



azul marino

198474

198474



EJEMPLO 4.

- 15 partes de 6-aminobenzotiazol son disueltas en 400 partes de agua y 58 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento, enfriadas mediante hielo a 0°, y diazotadas con 7 partes de nitrito sódico como solución de un aproximadamente
5. 20 por ciento. Seguidamente es copulado con una solución ácido clorhídrica de 13.7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol, neutralizando el ácido clorhídrico con acetato sódico. El monoazocolorante es separado por filtración y posteriormente lavado con una solución de cloruro sódico diluida, que ha sido acidificada con un poco de ácido clorhídrico. El mismo
10. es amasado en 1.000 partes de agua y mezclado con 26 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento. A la suspensión de colorante amarilla son adicionadas 7.5 partes de nitrito sódico, disueltas en agua, y seguidamente a temperatura ordinaria, 75 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento, diluidas con, aproximadamente, 150 partes de agua. Se somete el diazoazocompuesto que pasageramente está claramente disuelto, algún tiempo a agitación mecánica, copulando, seguidamente, en medio alcalino de carbonato o bicarbonato sódicos,
20. con 41 partes de ácido 2-(4'-aminofenil)-amino-5-oxinaftalín-7.3'-disulfónico. Después de terminada la copulación es separado por filtración el disazocolorante, lavado con solución de cloruro sódico diluido y disuelto en 3.000 partes de agua caliente. Después de haber quedado enfriada la solución a,
25. aproximadamente, 30°, se enfría por adición de hielo a 10-15°, adicionando 7 partes de nitrito sódico como solución al 20 por ciento, y, seguidamente, 58 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento, diluido con 150 partes de agua. Se agita unas cuantas horas el diazocompuesto mecánicamente, se destruye
30. el exceso de nitrito, se añaden 14.5 partes de 8-oxiquinolina

198474



como solución ácido clorhídrica, y después, una solución de 75 partes de carbonato sódico en 240 partes de agua. El trisa-zocolorante es separado después de terminada la copulación, por filtración, y secado. Constituye un polvo negruzco, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, con color negruzco, en agua con color azul, y que tiñe algodón, posteriormente cuprificado, en matices de un azul marino rojizo.

5.

Si se substituye el 6-aminobenzotiazol por la correspondiente cantidad de 2-aminotiazol, se obtiene un colorante que tiñe en un verde algo más subido.

10.

EJEMPLO 5.

En un baño tintóreo que contiene en 4.000 partes de agua, 1.5 partes del colorante obtenible con arreglo al Ejemplo 1, apartado 1, y 2 partes de carbonato sódico anhidro, se introduce, a 50°, 100 partes de algodón, se hace subir la temperatura en el curso de 20 minutos a 90-95°, se agrega 40 partes de sulfato sódico cristalizado y se tiñe durante 30 minutos a 90 - 100°. Seguidamente se deja enfriar a, aproximadamente 70°, se adicionan 3 partes de tartrato de cobre-sodio complejo de reacción aproximadamente neutra, cuprificando media hora a más o menos 80° y aclarando seguidamente la coloración con agua fría. En caso deseado puede enjabonarse la coloración por tratamiento posterior con una solución que contiene 5 partes de jabón y 2 partes de carbonato sódico anhidro en 1.000 partes en volumen de agua. Se obtiene una coloración azul marina de buena solidez a lavado y luz.

15.

20.

25.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes de ejecución que difieran en detalle de las descritas a título de ejemplo, a las que alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues,

30.

1984745

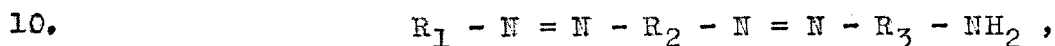


llevarse a cabo, empleando los medios, proporciones, tiempos y temperaturas más adecuados a cada caso, por quedar todo ésto comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

N O T A

5. Hecha la descripción del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de trisazocolo-
rantes, caracterizado porque se copula diazodisazocompuestos
de aminas de la fórmula general



en la cual significan

R₁ un radical heterocíclico con un heteroanillo de cinco
eslabones, que presenta, a lo menos, dos heteroátomos,
entre ellos, por lo menos, un átomo de nitrógeno en
15. enlace exclusivamente anular,

R₂ el radical de un componente intermedio de la serie de
Los benzoles o naftalinas, de preferencia uno que co
tiene, en posición vecina, al grupo azo, que une R₂ con
R₃, un grupo que está apto para tomar parte en la for-
20. mación de complejos metálicos, y

R₃ el radical, enlazado en posición-6 al grupo azo, de
un ácido 5-oxinaftalín-7-sulfónico, que está engarza-
do en, por lo menos, una de las posiciones 1 y 2, di-
rectamente, o de preferencia, sobre un eslabón de
25. puente, con el grupo-NH₂-diazotable, con azocomponen

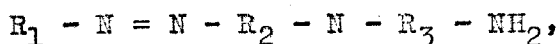


198474 25

tes que están, por sí solos, aptos para la formación de complejos metálicos complejos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utilizan, como materias de partida, diazodisazocompuestos de aminas de la fórmula general

5.



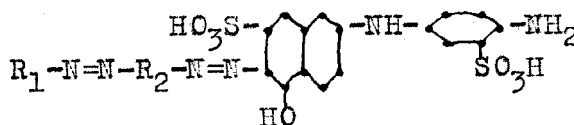
en la cual significan

10. R_1 un radical de benzol, del cual pertenecen dos vecinos átomos de carbono anulares, simultáneamente, a un heteroanillo de cinco eslabones con, a lo menos, dos átomos de nitrógeno, entre ellos, por lo menos, uno exclusivamente enlazado en forma de anillo.

15. R_2 el radical de un componente intermedio de la serie de los benzoles o naftalinas, de preferencia, uno de la índole que contiene, en posición vecina al grupo azo que une R_2 con R_3 , un grupo que está apto para tomar parte en la formación de complejos metálicos, y

20. R_3 el radical, enlazado en posición-6 al grupo azo, de un ácido 5-oxinaftalin-7-sulfónico que está en- garzado en posición-2 directamente o, de preferencia, sobre un eslabón de puente, con el grupo $-NH_2$ -diazota- ble.

25. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se utiliza como materias de partida, diazodisazocompuestos de aminas de la fórmula general



en la cual significan

30. R_1 un radical de benzol, del cual pertenecen dos vecinos

198474



átomos anulares de carbono, simultáneamente a un heteroanillo de cinco eslabones, con por lo menos, dos átomos de nitrógeno, uno de los cuales, a lo menos, está enlazado exclusivamente en forma anular, y

5. R_2 el radical de un componente entremedio de la serie de los bencoles que contiene en posición-m al grupo azo que une R_1 con R_2 , un grupo alcoxi con, a lo sumo, dos átomos de carbono.

10. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones que preceden, caracterizado porque se determina las materias de partida de modo que los trisazocolorantes que se van originando, contienen dos grupos ácido sulfónicos.

5ª.- Procedimiento para la preparación de trisazocolorantes.

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

Madrid, a 23 de junio de 1951.-

P.a.

JOSE ISERN MIRALLES