

206744



PATENTE  
DE  
INVENCIÓN

206.744

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS, CONTENIENDO METAL", a favor de la firma suiza, CIBA, Société Anonyme, de Basilea (Suiza).

---

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a valiosos nuevos colorantes azoicos, conteniendo metal, si se hace reaccionar con colorantes de la fórmula general



en la cual significan

10.  $R_1$  un radical heterocíclico con un h  teroanillo de cinco eslabones, que presente dos heteroátomos, entre   llos, a lo menos, un átomo de nitrógeno exclusivamente enlazado en forma de anillo,

15.  $R_2$  el radical de un componente intermedio de la serie de los bencoles, o de las naftalinas, en el cual los dos grupos azo se encuentran en posición-p uno con respecto al otro y el grupo U est   en posición-o con respecto al grupo azo que enlaza  $R_2$  con  $R_3$ ,

206744

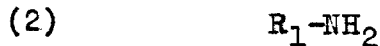


U un grupo oxi, un grupo alcoxi, o un grupo de ácido carboxílico, y

R<sub>3</sub>-OH el radical enlazado en posición-2 al grupo azo, de un ácido 1-oxinaftalin-3-sulfónico, substituído en una posición-beta por un grupo amino,

5. medios que desprenden níquel o cobre, en tales condiciones, que se forman, eventualmente, bajo disociación del grupo alquilo del radical U, los complejos o,o'-dioxiazo- u o--oxi-o'-carboxiazometálicos.

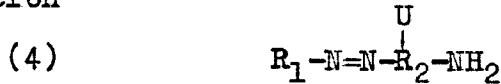
10. Los colorantes de la fórmula (1) pueden ser preparados por copulación de un diazocompuesto de una amina de la fórmula



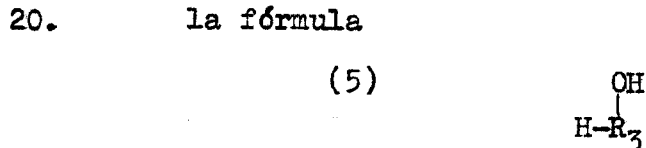
con un componente intermedio de la fórmula



15. diazotación del colorante aminomonoazoico, así obtenido, de la composición



y copulación del diazoazocompuesto con un componente final de la fórmula



El significado de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, y U, resulta de la definición anterior de la fórmula (1).

25. Como componentes iniciales han de utilizarse tales aminas que contienen dos heteroátomos, entre ellos un átomo de nitrógeno enlazado exclusivamente en forma de anillo, por lo tanto, un tal, cuyas tres valencias están todas saturadas por la formación de anillo. Como segundo heteroátomo puede estar presente, por ejemplo, otro átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno, o

30.

206744

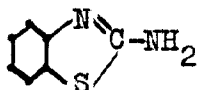


5. particularmente un átomo de azufre. La presencia de un grupo solubilizante, por ejemplo, de un grupo de ácido sulfónico en los componentes iniciales, en general se muestra ventajoso. Por ejemplo, pueden utilizarse 5- o 6-aminoindazol, 6-aminobencimidazol, 2-metil-6-aminobencimidazol, ácido 2-metil-5-amino-bencimidazol-7-sulfónico, o ácido 1,2-dimetil-5-aminobencimidazol-7-sulfónico, o ácido 1,2-dimetil-5-aminobencimidazol-7-sulfónico como componentes iniciales con dos átomos de nitrógeno en el heteroanillo.

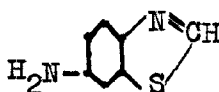
10. Resultados particularmente buenos son obtenidos con tales componentes iniciales, cuyo grupo aminodiazotable, está enlazado con un núcleo arilo, de preferencia un núcleo de benzol, el cual, de su parte, está enlazado por enlace sencillo con el heteroanillo, o sea, que no está condensado con éste. Como ejemplo de tales componentes iniciales, cuyo heteroanillo presenta un segundo átomo de nitrógeno, o un átomo de oxígeno, han de mencionarse 2-(4'-aminofenil)-bencimidazol, 1-metil-2-(4'-aminofenil)-bencimidazol, y 2-(4'-aminofenil)-benzoxazol, pero, particularmente, los ácidos sulfónicos, obtenibles a base de estos compuestos por sulfonación mediante ácido sulfúrico concentrado, o por transposición térmica de los sulfatos ácidos.

15. Entre los componentes iniciales con un átomo de azufre, en el heteroanillo, merecen particular atención las aminas conteniendo el anillo de tiazol, así, por ejemplo, el 2-aminobenzotiazol de la fórmula

20.



el 6-aminobenzotiazol de la fórmula

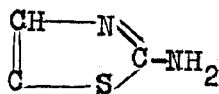


10.

200761

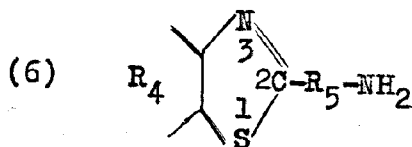


o el 6-amino-2-metilbenztiazol,  
además el 2-aminotiazol de la fórmula



5. A colorantes particularmente valiosos conducen también aquí los componentes iniciales, cuyo grupo amino está enlazado con un núcleo arilo que está ligado con el heteroanillo por un enlace sencillo, o sea, por ejemplo, los de la fórmula general

10.



en la cual significan

R<sub>4</sub> un radical benzol, condensado con el anillo de tiazol, de modo indicado, y

15. R<sub>5</sub> un radical benzol, enlazado con el grupo amino en posición-m ó -p con respecto al enlace con el anillo de tiazol,

a cuyo efecto ambos radicales de benzol R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, pueden contener, aún, substituyentes ulteriores, por ejemplo, halógenoátomos como cloro, grupos metoxi o etoxi, pero particularmente grupos metilo y/o grupos de ácido sulfónico. Debido a su buena accesibilidad y de los buenos resultados, entran en consideración, como componentes iniciales, ante todo, el 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenztiazol (dehidrotiotoluidina) y los ácidos mono- y disulfónicos del mismo.

20.

25. Como ejemplos para componentes iniciales han de mencionarse en detalle:

2-(4'-aminofenil)-6-metilbenztiazol, ácidos

2-(4'-aminofenil)-6-metilbenztiazol-monosulfónicos, por ejemplo,

30.

el ácido 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenztiazol-x-sulfónico, obteni

206744



- ble por sulfonación del 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenztiazol mediante ácido sulfúrico concentrado, o el ácido 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenztiazol-3'-sulfónico que es obtenido por transposición térmica del sulfato ácido del 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenztiazol,
5. ácidos 2-(4'-aminofenil)6-metilbenztiazoldisulfónicos, por ejemplo, el que es preparado por transposición térmica del sulfato ácido del ácido 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenztiazol-monosulfónico obtenible, por sulfonación con ácido sulfúrico concentrado, a base de 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenztiazol,
10. 2-(4'-aminofenil)-benztiazol,  
2-(3'-aminofenil)-benztiazol,  
2-(4'-aminofenil)-5-cloro-benztiazol,  
2-(4'-aminofenil)-6-cloro-benztiazol,  
2-(4'-aminofenil)-6-metoxi-benztiazol,
15. 2-(4'-aminofenil)-6-etoxi-benztiazol,  
así como los ácidos sulfónicos de estos compuestos.

Los componentes intermedios de la fórmula (3), pertenecen a la serie de las naftalinas o, de preferencia, a la serie de los benzoles. Contienen un grupo oxi, un grupo de ácido carboxílico, o un grupo alcoxi, convenientemente, un grupo metoxi, que se encuentra en posición-o con respecto al grupo-NH<sub>2</sub>-. Como ejemplos de componentes intermedios apropiados pueden mencionarse los compuestos siguientes:

20.

- 2-amino-4-metil-1-oxibenzol,  
25. ácido 2-aminobenzol-1-carboxílico,  
1-amino-2-metoxibenzol,  
1-amino-2,5-dimetoxibenzol,  
1-amino-2,5-dietoxibenzol,  
1-amino-2-metoxinaftalina,  
30. ácido 1-amino-2-metoxinaftalin-6- ó -7-sulfónico,

206744



Como componentes finales de la fórmula (5) son utilizados ácidos 1-oxinaftalin-3-sulfónicos, que presentan, en una de las dos posiciones-beta de aquél anillo de seis eslabones que no contiene el grupo de ácido sulfónico y grupo oxi, un grupo amino, eventualmente substituído. Usualmente, estos compuestos no son denominados ácidos 6- o 7-amino-1-oxinaftalin-3-sulfónicos, sino ácidos 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónicos, o respectivamente, ácidos 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónicos. El grupo amino puede ser, por ejemplo, un grupo fenilamino, que de su parte puede presentar substituyentes, un grupo mono- o dialquilamino, un grupo alquilfenilamino, o un grupo acilamino.

De particular interés son los colorantes que son obtenidos con un ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, por ejemplo, con este mismo ácido, o, de preferencia, con los productos de N-substitución del mismo. Entre los citados en último lugar, dan colorantes particularmente valiosos, aquellos que contienen un grupo fenilamino, ventajosamente uno tal que esté substituído en el radical fenilo por un grupo de poder disolvente, por ejemplo, un grupo de ácido sulfónico, o grupo de ácido carboxílico.

Los siguientes compuestos han de mencionarse como ejemplos para componentes finales:

- Acido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
- ácido 2-acetilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
- ácido 2-benzoilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
- ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
- ácido 2-(4'-carboximetoxifenilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico
- ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,
- ácido 2-acetilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,
- ácido 2-benzoilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,
- ácido 2-beta-oxietilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,

206744



ácido 2-metilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,  
ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,  
ácido 2-(N-metil-fenilamino)-8-oxinaftalin-6-sulfónico,  
ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico-3'- o -4'-ácido  
carboxílico,

5. ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6,3'- o -6,4'-disulfónico,  
ácido 3'-sulfamido-2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico.  
ácido 2'-(4'-carboximetoxifenilamino)-8-oxinaftalin-6-sulfónico.

Por regla general, es recomendable determinar las mate-  
rias de partida, de tal modo que el colorante disazoico que se  
10. va formando contiene, a lo menos, dos grupos de poder disolven-  
tes, por ejemplo, dos grupos de ácido sulfónico, o un grupo de  
ácido sulfónico y un grupo de ácido carboxílico.

- En la preparación de los disazocolorantes de la fórmula  
(1) tiene lugar la copulación de los componentes iniciales dia-  
15. zotados con los componentes intermedios, en general, convenien-  
temente, en medio que va de ligeramente ácido a ligeramente al-  
calino, por ejemplo, en medio que presenta acidez acética, hasta  
un medio alcalino conteniendo bicarbonato alcalino. Si los compo-  
nentes intermedios presentan una aptitud para la copulación sola-  
20. mente reducida, entonces son copulados generalmente con ventaja,  
en forma de sus ácidos omega-metansulfónico, siendo disociado  
ulteriormente otra vez el grupo de ácido omega-metansulfónico.  
Esto es el caso, por ejemplo, con el ácido 2-aminobenzol-1-car-  
boxílico y con 1-amino-2-metoxibenzol. La diazotación de los co-  
25. lorantes aminomonoazoicos de la fórmula (4), puede efectuarse con  
arreglo a métodos usuales, de suyo conocidos, por ejemplo, con  
ayuda de ácido clorhídrico y nitrito sódico. Los diazomonoazocom-  
puestos, así obtenibles, seguidamente son copulados en medio al-  
calino, por ejemplo, en medio alcalino conteniendo carbonato al-  
30. calino con los componentes finales, eventualmente bajo adición de

200744



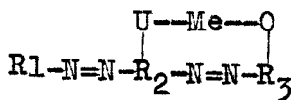
medios que fomentan la copulación, como piridina o picolina.

Como medios que desprenden metal, con los cuales hay que tratar los colorantes de la fórmula (1), según el presente procedimiento, entran en cuenta, por ejemplo, medios que ceden níquel y, ante todo, los que ceden cobre. También el tratamiento con los medios que ceden metal, por ejemplo, con los medios que ceden cobre, puede tener lugar con arreglo a métodos, de suyo usuales.

- 5. En tanto que han de prepararse complejos de metal o, o'-dioxiazocicos, se debe tener en consideración que el metalizado con grupos o, o'-dioxiazocico resulta más fácil que con grupos o-oxi-o'-alcoxi-azo, bajo disociación de los grupos alquilo y que, por esta razón, es indicado en el caso citado en último lugar, un tratamiento de duración más larga y/o un tal a temperatura más elevada. En algunos casos, puede llevarse a cabo la metalización, por ejemplo, con sales del níquel o cobre bivalentes en medio acuoso, ligeramente ácido. Pero se puede metalizar los colorantes, asimismo, según el procedimiento, de suyo conocido, según el cual tiene lugar la metalización en medio acuoso, en la proximidad de 100°, durante varias horas, bajo utilización de complejos de tetrammina de níquel o de cobre, en presencia o ausencia de un exceso de amina o, respectivamente, amoníaco. En algunos de tales casos, es de ventaja particular el procedimiento de la Memoria de patente española nº 180.124, según el cual se opera en presencia de oxialquilaminas, particularmente etanolamina, o respectivamente, los complejos de cobre que de ellas se derivan.

Los nuevos colorantes conteniendo metal, obtenibles según el presente procedimiento, corresponden a la fórmula general

(7)



30. en la cual significan

200744



- R<sub>1</sub> un radical heterocíclico con un hétéroanillo de cinco eslabones que presenta dos hétéroátomos, entre ellos, a lo menos, un átomo de nitrógeno exclusivamente enlazado en forma de anillo,
  - 5. R<sub>2</sub>-U- el radical de un componente intermedio de la serie de los bencoles o de las naftalinas, en el cual los dos grupos azo están en posición-p uno con respecto al otro, encontrándose el substituyente U en posición-o con respecto al grupo azo que enlaza R<sub>2</sub> con R<sub>3</sub>,
  - 10. U un átomo de oxígeno, o un grupo-C <sup>O-</sup><sub>O</sub> enlazado por el átomo de carbono con R<sub>2</sub>,
  - R<sub>3</sub>-O- el radical enlazado en posición-2 al grupo azo, de un ácido 1-oxinaftalin-3-sulfónico, substituído en posición-beta por un grupo amino, y
  - 15. Me uno de los metales níquel, o cobre.
- Con respecto a la formulación de los colorantes conteniendo metal, se ha de observar que las fórmulas (véase, por ejemplo, la fórmula (7), reproducen indudablemente las correctas cantidades estequiométricas de metal y la correcta posición del átomo de níquel o de cobre en el complejo, pero que, por otra parte, la distribución de valencias principales y secundarias en el enlace complejo de metal hoy aún no queda establecida de un modo perfectamente claro.
- Los nuevos colorantes conteniendo metal, obtenibles según
- 25. el procedimiento mencionado al principio y correspondientes a la fórmula general (7), pueden utilizarse para tintura y estampación de los materiales más variados, como lana, seda, cuero, pero, particularmente, fibras celulósicas, como algodón, lino, así como seda artificial y lana celulósica a base de celulosa regenerada.
  - 30. Con ellos son obtenidas coloraciones que se distinguen por

206744



tonos particularmente interesantes y, en general, por sorprendentes buenas propiedades de solidez.

En los siguientes ejemplos, significan las partes, donde no se menciona otra cosa, partes en peso, los porcentos, porcentajes en peso y, las temperaturas, están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

- 32 partes de ácido 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenzotiazol-x-sulfónico (obtenible por sulfonación de 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenzotiazol con ácido sulfúrico conteniendo trióxido de azufre)
10. son disueltas bajo adición de 5,3 partes de carbonato sódico anhidro en 200 partes de agua y mezcladas con 6,9 partes de nitrito sódico. Se hace afluir paulatinamente esta solución en una mezcla de 30 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento, 100 partes de agua y 100 partes de hielo. Seguidamente se agita una hora, incorporando seguidamente la suspensión del diazocompuesto ampliamente neutralizada con bicarbonato sódico, en una solución conteniendo un exceso de acetato sódico, de 21,7 partes de ácido 1-amino-2-metoxibenzol-omega-metansulfónico y se agita a 10°, hasta la terminación de la copulación. Seguidamente es separado el monoazocolorante y saponificado por calentamiento de 2 horas a 90°, con solución de hidróxido sódico al 4 por ciento. Después del enfriamiento a 40°, es separado por filtración el aminomonoazocolorante segregado, disuelto, o respectivamente, suspendido en
15. agua, mezclado con 8 partes de nitrito sódico y ulteriormente diazotado por incorporación de 30 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento. Se agita durante 2 horas a alrededor de 35° y se copula el diazocompuesto a 5-10°, en solución alcalina conteniendo un carbonato sódico o bicarbonato sódico, con 35 partes de ácido
20. 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfon-3'-carboxílico. La copulación
- 25.
- 30.

206744



es intensamente acelerada por adición de piridina, o picolina. Después de terminada la copulación es precipitado mediante sal el disazocolorante y separado por filtración.

5. La pasta de colorante es disuelta en 1.500 partes de agua bajo adición de 30 partes de monoetanolamina, y la solución es mezclada con una solución amoniacal de sulfato de cobre (correspondiente a 27,5 partes de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ). Se trata bajo enfriamiento de reflujo 6 a 8 horas a  $95^\circ$ . El compuesto complejo de cobre es precipitado mediante sal, separado por filtración y secado. Se obtiene un polvo gris, que se disuelve en agua tibia con color gris azulado y que tiñe algodón en tonos de un gris neutro, sólidos a la luz.

EJEMPLO 2.

15. Se copula el diazocompuesto preparado según las indicaciones del ejemplo 1, a base de 32 partes de ácido 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenzotiazol-x-sulfónico (ácido dehidrotiotoluidinsulfónico) con una solución presentando acidez clorhídrica, de 13,7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol y se neutraliza el ácido mineral por paulatina adición de acetato sódico. Después de una agitación de varias horas a  $10-15^\circ$ , se acidifica la mezcla de copulación con ácido clorhídrico, separando por aspiración el monozocolorante formado. La pasta de colorante es amasada en aproximadamente 2.000 partes de agua, alcalinizando la mezcla por adición de solución de hidróxido sódico y mezclándola con 8 partes de nitrito sódico. A la suspensión se adicionan a  $40^\circ$ , a la vez, 50 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento. Se agita 1 hasta 2 horas a  $40-45^\circ$ , se descompone con 100 partes de cloruro sódico y se separa por aspiración el compuesto diazoico. Este es suspendido en agua y la suspensión es incorporada en una solución, enfriada a  $10^\circ$ , a base de 39 partes de
- 20.
- 25.
- 30.

266744



- ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6,3'-disulfónico, 40 partes de carbonato sódico anhidro, 40 partes de piridina o picolina, y 200 partes de agua. Después de terminada la copulación se precipita mediante sal el disazocolorante, que es separado por filtración y transpuesto según las indicaciones del ejemplo 1 en el compuesto complejo de cobre. Este forma, después de terminada la elaboración y el secado, un polvo negro grisáceo, que se disuelve en agua tibia con color verde azulado y que tiñe algodón en tonos de un gris verdoso.
- 5.
10. Otros valiosos colorantes conteniendo cobre son obtenidos, si se transpone los disazocolorantes obtenibles según el siguiente Cuadro, a base de los componentes iniciales de la columna I ( $R_1-NH_2$ ), los componentes intermedios de la columna II
15. U  
 $(H-R_2 \begin{matrix} U \\ NH_2 \end{matrix})$ , y los componentes finales de la columna III ( $H-R_3-OH$ )  
conforme a las indicaciones del ejemplo 1, o 2, en el compuesto de cobre complejo.



206744

I Componente inicial	II Componente intermedio	III Componente final	IV Tono de coloración de los compuestos de cobre complejos sobre algodón
1 Acido 2-(4'-amino fenil)-6-metilbenzotiazol-x-sulfónico (Acido dehidrotiotoluidin sulfónico)	1-amino-2-metoxi-benzol	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6, 3, 7-disulfónico	gris
2 "	"	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6-sulfo-4'-carboxílico	gris
3 "	"	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6-sulfónico	gris
4 Acido 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenzotiazol-x-sulfónico (Acido dehidrotiotoluidin sulfónico)	1-amino-2-metoxibenzol	Acido 3'-sulfamida-2-fenilamino-8-oxinaftalín-6-sulfónico	gris
5 "	"	Acido 2-amino-8-oxinaftalín-6-sulfónico	gris verdoso
6 "	"	Acido 2-(beta-oxietilamino)-8-oxinaftalín-6-sulfónico	gris
7 "	"	Acido 2-metilamino-8-oxinaftalín-6-sulfónico	gris
8 "	"	Acido 2-acetilamino-5-oxinaftalín-6-sulfónico	gris azulado
9 Acido 2-(4'-aminofenil)-benzotiazol-x-sulfónico	"	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6-sulfo-3'-carboxílico	gris



206744

	I	II	III	IV
	Componente inicial	Componente intermedio	Componente final	Tono de color de los compuestos de cobre con plejos sobre algodón
10	Acido 2-(3'-aminofenil)-benztiazol-x-sulfónico	1'-amino-2-metoxibenzol	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico-3'-carboxílico	Gris que tira al violeta
11	Acido 2-(4'-aminofenil)-5-clorobenzttiazol-x-sulfónico	"	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6,3'-disulfónico	Gris
12	2-(4'-aminofenil)-6-metilbenztiazol	"	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfon-3'-carboxílico	Gris opaco
13,	Acido 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenztiazol-3'-sulfónico	"	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfon-3'-carboxílico	Gris
14	"	"	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6,3'-disulfónico	Gris
15	"	"	Acido 2-acetilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico	Gris verdoso
16	Acido 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenztiazol-x,3'-disulfónico	"	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico	Gris
17	"	"	Acido 2-metil-2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico	Gris
18	"	"	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6,3'-disulfónico	Gris

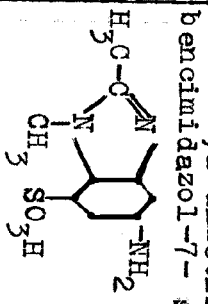
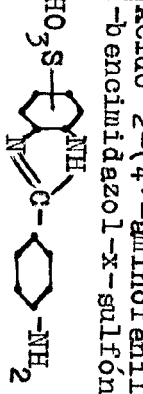


206744

	I Componente inicial	II Componente intermedio	III Componente final	IV Tono de color de los compuestos de cobre con plejos sobre algodón
19	Acido 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenzotiazol-x,x'-disulfonico	1-amino-2-metoxibenzol	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6-sulfon-3'-carboxílico	Gris
20	"	"	Acido 2-acetilamino-5-oxinaftalín-7-sulfonico	Gris azulado
21	Acido 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenzotiazol-x-sulfonico	1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol	"	Gris azulado verdoso
22	"	1-amino-2-metoxibenzol	Acido 2-(4'-carboximetoxi-fenilamino)-5-oxinaftalín-7-sulfonico	Azul verdoso
23	"	2-amino-1-oxi-4-metilbenzol	Acido 2-amino-5-oxinaftalín-7-sulfonico	Gris verde azulado
24	"	1-amino-2,5-dimetoxibenzol	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6-sulfon-3'-carboxílico	color aceituna
25	"	1-amino-2-metoxibenzol	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6,4'-disulfonico	Gris
26	"	Acido 1-amino-2-metoxinaftalín-6-sulfonico	Acido 2-acetilamino-5-oxinaftalín-7-sulfonico	, verde



206744

Componente I	Componente II	Componente III	Componente IV
27 2-metil-6-aminobenzotiazol	1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6,3,-disulfónico	gris rojizo Tono de color de los componentes de cobre complejos sobre algo dón
28 "	1-amino-2-metoxibenzol	"	gris que tira al violeta
29 6-aminoindazol	1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol	"	gris
30 Acido 1,2-dimetil-5-amino benzimidazol-7-sulfónico 	"	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6-sulfon-3,-carboxílico	gris
31 2)-metil-6-aminobenzimidazol	"	"	gris
32 Acido 2-(4'-aminofenil)-benzimidazol-x-sulfónico 	1-amino-2-metoxi-benzol	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6,3,-disulfónico	gris rojizo
33 "	1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol	"	gris verdoso



206744

I Componente inicial	II Componente intermedio	III Componente final	IV Tono de color de los componentes de cobre complejos sobre algo d6n.
34 Acido 2-(4'-amino-6-metilbenzotiazol-x-sulfonico	1-amino-2-carboxilico	Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalino-6,3'-disulfonico	pardo



206744

EJEMPLO 3.

La pasta del diazocolorante (exento de cobre), obteni  
do conforme a las indicaciones del ejemplo 1, es disuelta en  
1.500 partes de agua tibia bajo adición de 15 partes de monoe  
tanolamina y calentada, con una solución amoniaca de 28 partes  
5. de sulfato de níquel, cristalizado, 10 horas bajo enfriamiento  
de reflujo a 90-95<sup>o</sup>, después de lo cual es segregado el compues  
to de níquel complejo por adición de cloruro sódico, y separado  
por filtración. Después del secado es obtenido un polvo oscuro  
10. que tiñe algodón en tonos de un gris pardusco.

EJEMPLO 4.

En un baño tintóreo, que en 3.000 partes de agua contie  
ne 0,5 partes del colorante conteniendo cobre, obtenible segdn  
el ejemplo 1, 2º párrafo, se introduce a 40<sup>o</sup>, 100 partes de al  
15. godón, tiñiendo una hora bajo aumento de la temperatura a 90<sup>o</sup>,  
adicionando 30 partes de sulfato sódico cristalizado y tiñiendo  
otra media hora a 90-95<sup>o</sup>. Seguidamente es enjuagado el algodón  
y acabado del modo usual. Queda teñido de gris y la coloración  
se distingue por una muy buena solidez a la luz.

20. La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser lle  
vada a la práctica en otras variantes de realización que difie  
ran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales  
alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues,  
realizarse bajo las proporciones, tiempos y temperaturas más  
25. convenientes: por quedar todo élllo comprendido dentro del espí  
ritu de las reivindicaciones.

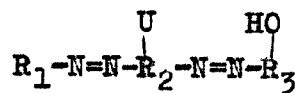


206744

NOTA

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

5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos, conteniendo metal, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes de la fórmula general



en la cual significan,

10.  $R_1$  un radical heterocíclico con un heteroanillo de cinco eslabones que presenta dos heteroátomos, entre ellos, a lo menos, un átomo de nitrógeno enlazado exclusivamente en forma de anillo,
15.  $R_2$  el radical de un componente intermedio de la serie de los benzoles o de las naftalinas, en el cual se encuentran los dos grupos azo en posición-p, uno con respecto al otro, encontrándose el grupo  $U$  en posición-o con respecto al grupo azo, que enlaza  $R_2$  con  $R_3$ ,
20.  $U$  un grupo oxi, un grupo alcoxi, o un grupo de ácido carboxílico, y
- $R_3-OH$  el radical, enlazado en posición-2 al grupo azo, de un ácido 1-oxinaftalin-3-sulfónico, substituído en posición-beta por un grupo amino,
25. bajo tales condiciones medios que ceden níquel o cobre, que se originan, eventualmente, bajo disociación del grupo alquilo del

200744



grupo alquilo del radical U, los complejos de metal o,o'-dioxi-  
azoicos u o-oxi-o'-carboxiazoicos.

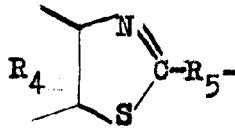
5. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque se emplea tales materias de partida de la fórmula indicada, en la cual R<sub>3</sub>-OH, significa el radical de un ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, de preferencia de un ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico ulteriormente substituido en el grupo amino y, particularmente, de un ácido 2-fenil amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, ventajosamente de uno tal que contiene en el radical fenilo un grupo de poder disolvente.
10. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, caracterizado porque se utiliza tales materias de partida de la fórmula indicada, en las cuales U significa un grupo metoxi.
15. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque se utiliza tales materias de partida de la fórmula indicada, en las cuales R<sub>2</sub> significa un radical de benzol.
20. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque se utiliza tales materias de partida de la fórmula indicada, en las cuales significa R<sub>1</sub> un radical heterocíclico de la indole indicada, que está enlazado por un núcleo arilo, de preferencia un núcleo de benzol, al grupo azo, el cual, de su parte, está unido con el heteroanillo por un enlace sencillo.
25. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque se utiliza tales materias de partida de la fórmula indicada, en las cuales R<sub>1</sub> contiene un anillo de tiazol.
30. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 6<sup>a</sup>, carac.

206744



terizado porque se utiliza tales materias de partida de la fórmula indicada, en las cuales R<sub>1</sub> corresponde a la fórmula

5.



en la cual significan

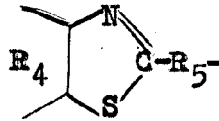
R<sub>4</sub> un radical de benzol, condensado del modo indicado con el anillo de tiazol, y

10.

R<sub>5</sub> un radical de benzol, enlazado al grupo azo en posición-meta, o posición-para, para el enlace con el anillo de tiazol.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque se utiliza tales materias de partida de la fórmula indicada, en las cuales el radical

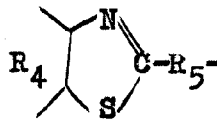
15.



presente uno hasta dos grupos de ácido sulfónico.

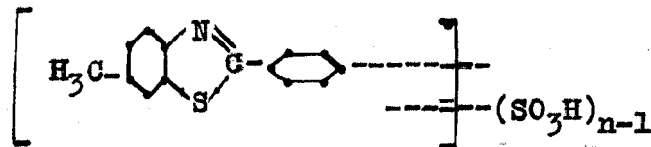
20.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque se utiliza tales materias de partida de la fórmula indicada, en las cuales el radical



25.

corresponde a la fórmula



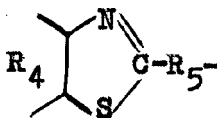
30.

en la cual n significa un número entero en el valor de, a lo sumo, 3.



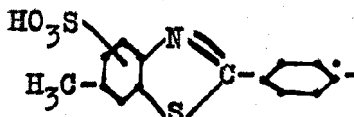
10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque se utiliza tales materias de partida de la fórmula indicada, en las cuales el radical

5.



206744

corresponde a la fórmula



10.

11ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque se utiliza tales colorantes de la composición indicada como materias de partida que contienen a lo menos, dos grupos de poder disolvente.

15.

12ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque se utiliza, como medios que desprenden metal, medios que ceden cobre.

13ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos.

20.

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

Madrid, a 12 de diciembre de 1952.

CIBA, Société Anonyme,

p. a.

JAIME IVERN

a. p.