



225356

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRISAZOCOLORANTES METALIZABLES", a favor de J. R. GEIGY A.G., domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a trisazocolorantes metalizables que se distinguen por una buena afinidad para las fibras celulósicas y por una muy buena solidez a la humedad y a la luz de los tintes celulósicos cuprificados. Se refiere, asimismo, a procedimientos para la preparación de estos nuevos trisazocolorantes, además a procedimientos para el teñido sólido de fibras celulósicas con empleo de los nuevos trisazocolorantes, así como, a modo de producto industrial, al material celulósico teñido sólido con ayuda de los mismos.

10.

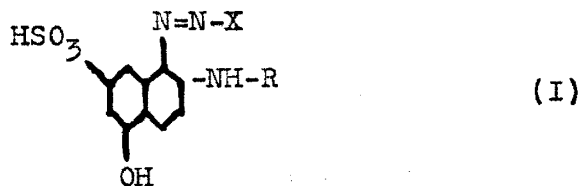
Se ha encontrado que se obtiene muy valiosos trisazo-



225356

colorantes metalizables, afines para las fibras celulósicas, si se copula 1 mol de un 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxidifenilo tetrazotado, por una parte con 1 mol de un ácido o-oxibencen-carboxílico y, por la otra con 1 mol de un monoazocolorante

5. de fórmula general



en la cual X significa el radical de un aminocompuesto aromático-heterocíclico, diazotado, que contiene nitrógeno y presenta el grupo azo en posición vecina a un átomo de nitrógeno de anillo, y en el cual R simboliza hidrógeno, un grupo alcohilo, aralcohilo, o arilo. Por el concepto aminocompuestos aromático-heterocíclicos se entiende aminas primarias con un sustituyente heterocíclico, o isocíclico-heterocíclico de carácter aromático.

10.

Como tetrazocomponente entra en consideración en el procedimiento según la invención, en primer lugar el 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo. Pero eventualmente se puede utilizar también 4,4'-diamino-3,3'-dietoxi- o -3,3'-dicarboximetoxidifenilo.

15.

Como primer componente de copulación se utiliza ácidos o-oxibencen-carboxílicos, de preferencia el ácido 2-oxibencen-1-carboxílico, pero eventualmente asimismo sus homólogos aptos para la copulación, y derivados substituídos en el anillo, por ejemplo el ácido 3- o 4-metil-2-oxibencen-1-carboxílico, el ácido 3,6-dimetil-2-oxibencen-1-carboxílico, el ácido 3-cloro-2-oxibencen-1-carboxílico, el ácido 4-metoxi-, 4-amino-, o 4-acetamino-2-oxibencen-1-carboxílico.

20.

25.



225356

Los monoazocolorantes aptos para la copulación, correspondientes a la fórmula anterior I, que son utilizados como azocomponentes en segunda fase, son obtenidos por copulación ácida de un ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico en

5. el que el grupo amino es primario o secundario, con un aminocompuesto aromático-heterocíclico diazotado, que contiene nitrógeno y presenta el grupo amino en posición vecina a un átomo de nitrógeno de anillo. Tales aminocompuestos aromático-heterocíclicos que contienen nitrógeno pueden tener el
10. grupo amino en un átomo de carbono, el cual constituye, él mismo, un componente del heteroanillo, estando en posición vecina a un átomo de nitrógeno de anillo. También pueden contener, en compuestos isocíclico-heterocíclicos condensados, el grupo amino en el anillo isocíclico, es decir vecino a un átomo de
15. carbono que enlaza un átomo de nitrógeno del heteroanillo.

Se derivan trisazocolorantes según la invención particularmente valiosos, de tales monoazocolorantes correspondientes a la fórmula anterior, en la cual significa X el radical de un compuesto aromático-heterocíclico que contiene nitrógeno y presenta el grupo azo en posición vecina a un átomo de nitrógeno de anillo, el cual está presente como grupo imino, o puede presentarse, a consecuencia de desplazamiento tautómero, como grupo imino. Tales monoazocolorantes preferidos correspondientes a la fórmula anterior son obtenidos, por ejemplo de 5-amino-1,2,4-triazoles, 3-aminopirazoles, 4-aminoimidazoles, 3-aminoindazoles, 5-amino-1,2,3,4-tetrazoles, 7-aminoindoles, 7-aminoindazoles, 7-aminobenzimidazoles, 7-aminobenzotriazoles, diazotados, que pueden ser, eventualmente, substituídos ulteriormente por átomos y grupos usuales

20.

25.

30. en aromatos, por ejemplo por halógeno, grupos alcoílo, aral-

225356



coilo, fenilo, carboxilo, nitro, acilamino, sulfonamida, alcoilsul
fonilo, por copulación ácida con ácidos 2-amino-5-oxinaftalin-7-
-sulfónicos en los que el grupo amino es primario o secundario,
por ejemplo con ácido 2-amino-, 2-metilamino-, 2-etilamino-, 2-be-
5. ta-oxietilamino-, 2-beta-aminoetilamino-, 2-fenilamino-, 2-(4'-me-
tilfenil)-amino-, 2-(4'-metoxifenil)-amino-, 2-(4'-oxifenil)-amino-,
2-(4'-oxi-3'-carboxifenil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico.

Pero en la preparación de los monoazocolorantes utiliza-
bles según la invención, correspondientes a la fórmula I, se
10. puede emplear también diazocompuestos de tales aminas aromático-
-heterocíclicas que contienen nitrógeno y presentan el grupo di-
azo como substituyente vecino a un átomo de nitrógeno de anillo,
el cual no está presente o puede presentarse como grupo imino.
Se cita a título de ejemplo: 2-aminotiazoles, 2-aminobenzotiazolo-
15. les, 2-aminooxazoles, 2-aminobenzooxazoles, 5-amino-1-alcoil-,
-aralcoil- o -fenil-1,2,3-triazoles, o bien -1,2,3,4-tetrazoles;
4-amino-1-alcoil-, -aralcoil-, o -fenil-benzotriazoles, 4-amino-
-2-alcoil-, -aralcoil- o -fenilbenzotriazoles, 4-amino-piaztio-
les, 4-aminobenzotiazoles, 4-amino-benzooxazoles, 8-aminoquino-
20. linas, 8-aminocinolinas, 8-aminoquinazolinas, 8-aminoquinoxali-
nas diazotados.

Para la preparación de los monoazocolorantes aptos para
la copulación correspondientes a la fórmula anterior se utiliza
preferentemente, el propio ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfó-
25. nico.

La copulación de los monoazodiazocompuestos obtenidos
en primera fase bajo las usuales condiciones, con el mono-
zocolorante de fórmula general I, es llevada a cabo en medio
alcalino por ejemplo en presencia de carbonato sódico o de a-
30. moníaco y, en caso de necesidad, de bases de nitrógeno orgá-

356



nicas terciarias que aceleran la copulación, como piridina y trietanolamina.

5. Los nuevos trisazocolorantes son, en forma de sus sales alcalinas o amónicas hidrosolubles, polvos oscuros que se disuelven en agua según su composición dando un color violeta más o menos opaco, y en ácido sulfúrico concentrado dando color negro azulado. Tienen las fibras celulósicas, de baño que contiene sal de Glauber, en tonos negros-violeta. Por tratamiento de las coloraciones con medios que ceden cobre, se produce tintes negros sólidos a la humedad y a la luz. La cuprificación se puede efectuar en el baño tintóreo o en baño fresco. Para la cuprificación pueden utilizarse las usuales sales de cobre inorgánicas u orgánicas, como sulfato de cobre, cloruro de cobre, acetato de cobre y, eventualmente, también sales de cobre complejas, como se originan con amoníaco, aminas orgánicas, o con ciertos oxácidos grasos alifáticos, en medio alcalino. Eventualmente se puede tratar trisazocolorantes apropiados según la invención, también en substancia con medios que desprenden metal.

10. Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin limitarla. En ellos, mientras no se observe otra cosa, las partes significan partes en peso y las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes en peso están con respecto a las partes en volumen en la misma proporción que el kilogramo al litro.

25. E J E M P L O 1.

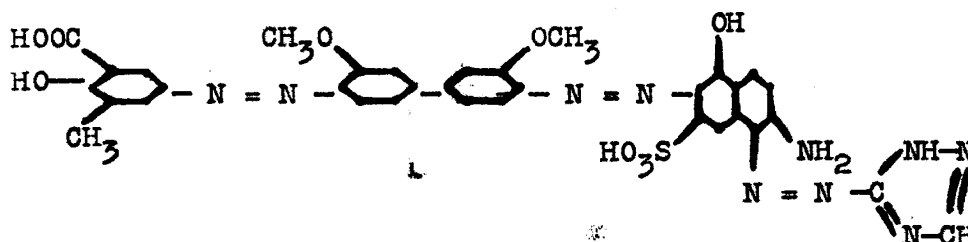
30. 24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo son tetrazotadas del modo usual y copuladas bajo enfriamiento mediante hielo con 17 partes de ácido 2-oxi-3-metilbencen-1-carboxílico y 30 partes de carbonato sódico en 150



225356

partes de agua, para formar el monoazodiazocompuesto.

5. Por otra parte se diazota 8.4 partes de 5-amino-
-1,2,4-triazol en ácido clorhídrico en exceso, con 6.9 par-
tes de nitrito sódico, cuya solución diazoica es mezclada a
0-3°, cuidadosamente, con una solución débilmente ácida al
tornasol de 23.9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-
-sulfónico y 5.3 partes de carbonato sódico en 200 partes de
10. agua. Para la aceleración de la copulación se puede adicionar
aún lo suficiente de acetato sódico para que el líquido de
copulación haga virar el papel rojo al congo, apenas percep-
tiblemente hacia el azul. El monoazocolorante rojo terminado
de formarse es precipitado con reacción alcalina al tornasol
mediante sal común, y filtrado. Es disuelto en 800 partes de
15. agua y copulado a 0-5° en presencia de carbonato sódico en
exceso con el monoazodiazocompuesto antes descrito. El trisa-
zocolorante de fórmula



20. es precipitado con sal común, filtrado, liberado de productos
secundarios por lavado con solución de sal común, y secado.
Es un polvo oscuro que se disuelve en agua dando un color
violeta opaco, y en ácido sulfúrico concentrado un color ne-
gro azulado. Las fibras celulósicas son teñidas de violeta
oscuro, las coloraciones cuprificadas son negras y eminente-
mente sólidas a la humedad y a la luz.

25. Si se toma en este ejemplo, en vez de 17 partes de
ácido 2-oxi-3-metilbencen-1-carboxílico, las mismas partes de

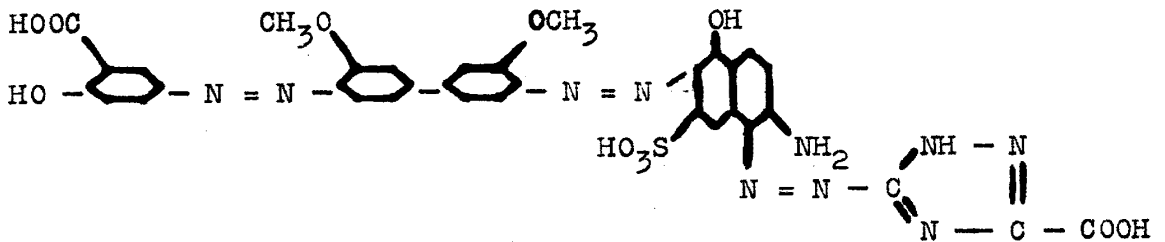
225356



ácido 2-oxi-4-metilbencen-1-carboxílico, 15.3 partes de ácido 2-oxibencen-1-carboxílico, 19.2 partes de ácido 2-oxi-3-clorobencen-1-carboxílico, 21.5 partes de ácido 2-oxi-4-acetilaminobencen-1-carboxílico, o 18.4 partes de ácido 2-oxi-3,6-dimetilbencen-1-carboxílico y en lugar de 8.4 partes de 5-amino-1,2,4-triazol, 8.3 partes de 3-aminopirazol, operando por lo demás según las indicaciones del procedimiento anterior, entonces se obtiene colorantes con propiedades similares.

E J E M P L O 2.

10. 24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo son tetrazotadas en la necesaria cantidad de ácido clorhídrico, con 13.8 partes de nitrito sódico a 0-2° y transformadas por copulación con 15.3 partes de ácido 2-oxi-bencen-1-carboxílico en presencia de 30 partes de carbonato sódico en el diazomonoazocolorante. Se hace afluir éste a 0-5° paulatinamente en una solución acuosa, que contiene 20 partes de carbonato sódico, del monoazocolorante obtenido por copulación ácida mineral de 12.8 partes de ácido 5-amino-1,2,4-triazol-3-carboxílico diazotado, con 23.9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico. Tan pronto como la formación del trisazocolorante de fórmula



25. haya terminado, éste es precipitado mediante sal, separado por filtración, liberado de impurezas por lavado, y secado. El colorante es un polvo oscuro que se disuelve en agua dando un color violeta opaco y en ácido sulfúrico concentrado dando un color negro azulado. Tiñe la celulosa, bajo tratamiento pos-

225356



terior con medios que ceden cobre, en tonos negros muy sólidos a la humedad y a la luz.

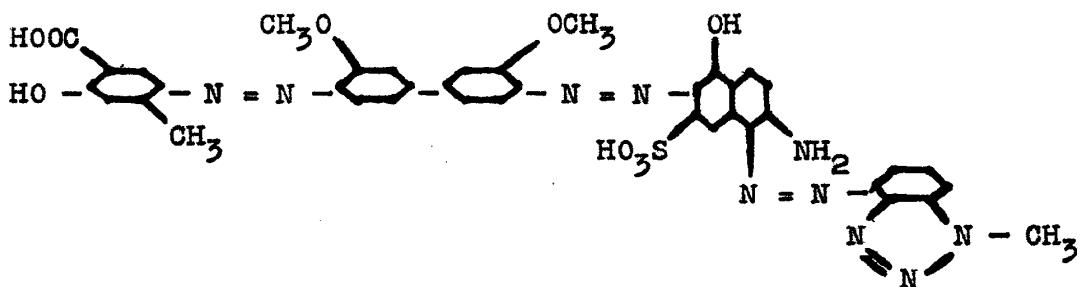
5. Se obtiene colorantes con propiedades similares, si el ácido 5-amino-1,2,4-triazol-3-carboxílico es substituído por 9.8 partes de 5-amino-3-metil-1,2,4-triazol, 9.9 partes de 5-amino-3-imino-1,2,4-triazol, 17.5 partes de 2-fenil-3-imino-5-amino-1,2,4-triazol, 15.9 partes de 3-amino-5-fenilpirazol, o 9.7 partes de 4-amino-5-metilimidazol.

E J E M P L O 3.

10. Se copula 24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-difenilo tetrazotado, en presencia de 30 partes de carbonato sódico, con 17 partes de ácido 2-oxi-4-metilbencen-1-carboxílico, en el producto intermedio.

15. Simultáneamente se disuelve 14.8 partes de 1-metil-4-aminobenzotriazol en ácido clorhídrico en exceso y se adiciona de una vez bajo buena agitación a 0-2°, una solución acuosa de 6.9 partes de nitrito sódico. Se hace afluir en esta solución diazoica, al cabo de unos minutos bajo enfriamiento mediante hielo, una solución débilmente ácida al tornasol de 23.9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico y 5.3 partes de carbonato sódico en 200 partes de agua. Una vez terminada la copulación el monoazocolorante rojo es copulado a 0-5° en solución ligeramente alcalina, con el diazomonoazocompuesto anterior. El trisazocolorante formado es precipitado mediante sal común, filtrado y secado. El polvo oscuro de

20. fórmula
- 25.





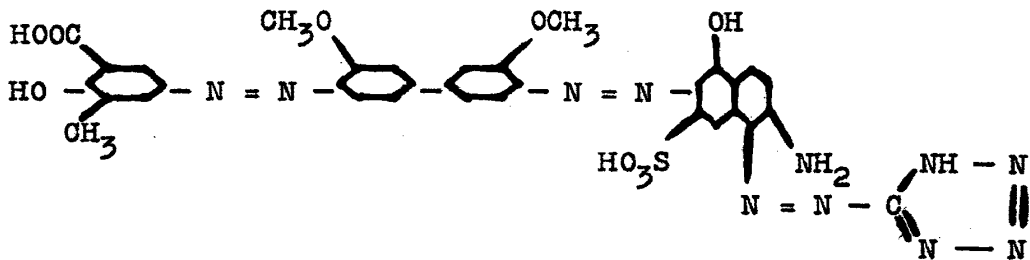
356

se disuelve en agua dando un color violeta negruzco y en ácido sulfúrico concentrado dando un color negro azulado. Las coloraciones celulósicas después de la cuprificación, son negras y muy sólidas a la humedad y a la luz.

- 5. Si en este ejemplo en lugar de 14.8 partes de 1-metil-4-aminobenzotriazol se toma 19.2 partes de ácido 4-aminobenzotriazolil-1-acético, 15.1 partes de 4-aminopiaztiol, o 15 partes de 4-amino-benzotiazol, 22.4 partes de ácido 4-amino-6-metoxibenzotiazol-2-carboxílico, o 14.8 partes de 2-metil-4-aminobenzoxazolona y si se opera por lo demás según el mismo procedimiento, entonces se obtiene colorantes con similares matices y propiedades.

EJEMPLO 4.

- 15. 24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo son tetrazotadas de modo usual, y copuladas a 0-3° en presencia de 30 partes de carbonato sódico, con 17 partes de ácido 2-oxi-3-metil-bencen-1-carboxílico. Después de terminada la copulación se adiciona el diazomonoazocolorante pardorrojizo a una solución, que contiene carbonato sódico en exceso y un 10% en volumen de piridina, del monoazocolorante anaranjado obtenido por copulación ácida-mineral de 8.5 partes de 5-amino-1,2,3,4-tetrazol diazotado con 23.9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico. El colorante, aislado al día siguiente con sal común, filtrado, lavado a fondo y secado, constituye un polvo oscuro de fórmula





El mismo se disuelve en agua, dando color violeta oscuro y en ácido sulfúrico concentrado dando negro azulado. Los tintes celulósicos producidos con el mismo son, después del tratamiento con sales de cobre, negros y de eminente solidez a humedad y luz.

- 5.
- Si en este ejemplo, el ácido 2-oxi-3-metilbencen-1-carboxílico es susbtituído por la misma cantidad de partes de ácido 2-oxi-4-metilbencen-1-carboxílico, 15.3 partes de ácido 2-oxibencen-1-carboxílico, 18.6 partes de ácido 2-oxi-4-metoxi-bencen-1-carboxílico, 21.5 partes de ácido 2-oxi-4-acetilaminobencen-1-carboxílico, o 18.4 partes de ácido 2-oxi-3,6-dimetilbencen-1-carboxílico, y las 24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-difenilo por 27.2 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dietoxidifenil procediendo por lo demás como se ha indicado, entonces se obtiene colorantes con propiedades similares.
- 10.
- 15.

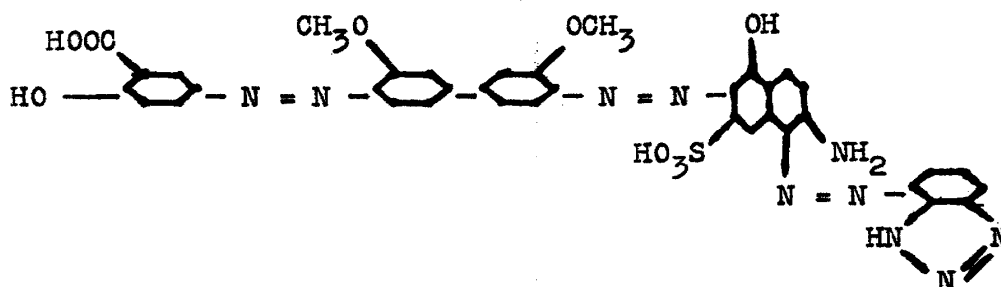
E J E M P L O 5.

- 24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo son tetrazotadas de modo usual, y copuladas con 15.3 partes de ácido 2-oxi-bencen-1-carboxílico y 30 partes de carbonato sódico, en el diazomonoazocolorante. Simultáneamente se disuelve 13.4 partes de 7-aminobenzotriazol en ácido clorhídrico en exceso, y se las mezcla bajo agitación rapidísima a 0-2° de una vez, con 6.9 partes de nitrito sódico disuelto en poca agua. A esta solución diazoica se adiciona paulatinamente una solución débilmente ácida al tornasol de 23.9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico y 5.3 partes de carbonato sódico en 200 partes de agua. La copulación tiene lugar sin dificultad; puede ser acelerada por adición cuidadosa, a gotas, de una solución acuosa de acetato sódico hasta reacción
- 20.
- 25.
- 30.



225236

de ligera acidez mineral. El monoazocolorante segregado en medio alcalino al tornasol con sal común y aislado por filtración, es disuelto en 600 partes de agua y 150 partes en volumen de piridina y copulado a 0-5°, en presencia de carbonato sódico en exceso, con la suspensión rojopardusca del monoazodiazocompuesto anterior. El trisazocolorante de fórmula



se va formando rápidamente y es, después del usual aislamiento y purificación, un polvo oscuro que se disuelve en agua dando color violeta oscuro, y en ácido sulfúrico concentrado color negro azulado. Las coloraciones celulósicas, de un negro florido después del tratamiento con cobre, son de eminentes solideces a la humedad y a la luz.

Si en lugar de 7-aminobenzotriazol se toma 14.8 partes de 5-metil-7-aminobenzotriazol, se obtiene un colorante con similares buenas propiedades.

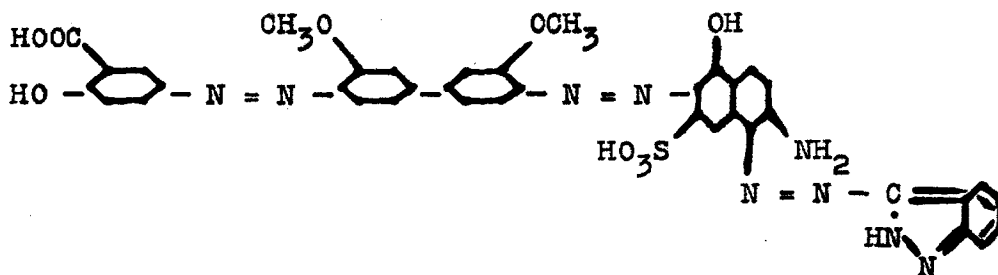
E J E M P L O 6.

El diazozocompuesto preparado según el ejemplo 2 a base de 24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo y 15.3 partes de ácido 2-oxibencen-1-carboxílico es adicionado bajo enfriamiento mediante hielo a una solución alcalina al carbonato sódico, la cual contiene 10% en volumen de piridina, del monoazocolorante preparado por copulación ácida de 13.3 partes de 3-amino-indazol diazotado con 23.9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico. Después de terminada



725356

la copulación, el trisazocolorante de fórmula



es precipitado con poca sal común, filtrado por aspiración, secado y molido juntamente con pirofosfato tetrasódico. Es un polvo oscuro que se disuelve en agua dando un color violeta negruzco y en ácido sulfúrico concentrado dando un color negro azulado. Las fibras celulósicas posteriormente cuprificadas, son teñidas en tonos negros de muy buena solidez a la humedad y a la luz.

5.

Si en este ejemplo el 3-aminoindazol es substituído por 14.7 partes de 3-amino-5-metilindazol, o por 16.1 partes de 3-amino-5,7-dimetilindazol, se obtiene similares colorantes con propiedades semejantes.

10.

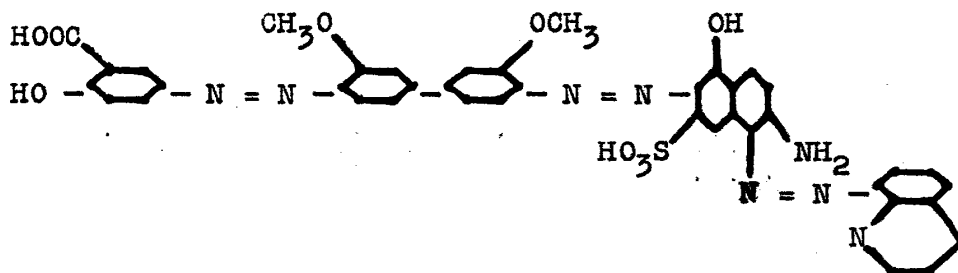
E J E M P L O 7.

El monoazodiazocompuesto obtenido según el ejemplo 2 a base de 24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-difenilo tetrazotado y 15.3 partes de ácido 2-oxibencen-1-carboxílico es incorporado bajo buena agitación a 0-5°, lentamente, a una solución alcalina al tornasol del monoazocolorante rojo obtenido por copulación ácida de 14.4 partes de 8-aminoquinolina diazotada con 23.9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico. Después de la terminación de la copulación, el trisazocolorante de fórmula

15.

20.

225356



es precipitado con sal común, filtrado por aspiración, y se-
cado. El polvo oscuro se disuelve en agua dando color violeta
oscuro, y en ácido sulfúrico concentrado dando color negro
azulado. Tiñe las fibras celulósicas, posteriormente cuprifi-
cadas, en tonos negros de muy buenas solideces a la humedad y
a la luz.

5. Si en este ejemplo la 8-aminoquinolina es substituida
por 15.9 partes de 4-metil-8-aminocinolina, 14.5 partes de 8-
-aminoquinazolina, 14.5 partes de 8-aminoquinoxalina, 22.5
10. partes de ácido 8-aminoquinoxalin-6-sulfónico, o 15.9 partes
de 6-metil-8-aminoquinoxalina, ateniéndose por lo demás a las
indicaciones anteriores, se llega a colorantes con propieda-
des similares.

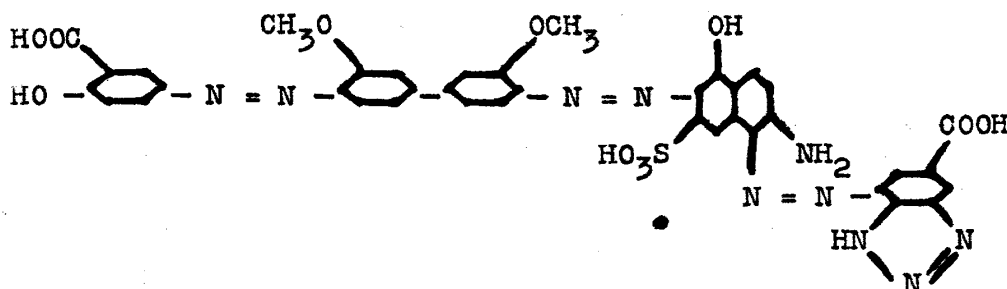
E J E M P L O 8.

15. Se hace afluir el monoazodiazocompuesto preparado se-
gún el ejemplo 2 partiendo de 24.4 partes de 4.4'-diamino-
-3,3'-dimetoxidifenilo tetrazotado y 15.3 partes de ácido 2-
-oxibencen-1-carboxílico, bajo enfriamiento con hielo, a una
solución acuosa que contiene 20 partes de carbonato sódico,
20. del monoazocolorante rojo que ha sido obtenido por copulación
de 17.8 partes de ácido 7-aminobenzotriazol-5-carboxílico
diazotado con 23.9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-
-sulfónico en medio ácido. Tan pronto como la copulación en
el trisazocolorante haya quedado terminada, éste es precipi-
25. tado con sal común, filtrado y secado. El colorante es un

225356



polvo oscuro. Corresponde a la fórmula



y se disuelve en agua dando color violeta oscuro y en ácido sulfúrico concentrado dando negro azulado. Las coloraciones de fibras celulósicas posteriormente cuprificadas, son de un negro subido y presentan eminentes solideces a la humedad y a la luz.

5.

Si en este ejemplo el ácido 2-oxibencen-1-carboxílico es substituído por 17 partes de ácido 2-oxi-3-, o bien, -4-metilbencen-1-carboxílico, 19.2 partes de ácido 2-oxi-3-clo-robencen-1-carboxílico, 21.5 partes de ácido 2-oxi-4-acetila-mino-bencen-1-carboxílico, o 18.4 partes de ácido 2-oxi-3,6-dimetil-bencen-1-carboxílico, y el ácido 7-aminobenzotriazol-5-carboxílico por 21.4 partes de ácido 7-aminobenzotriazol-5-sulfónico, o por 21.2 partes de 7-aminobenzotriazol-5-me-tilsulfona, operando por lo demás de la misma manera, se ob- tiene colorantes con propiedades similares.

10.

15.

E J E M P L O 9.

Se hace afluir el diazomonoazocolorante rojopardusco, preparado a base de 24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimeto- xidifenilo tetrazotado y 15.3 partes de ácido 2-oxi-bencen-1- carboxílico en presencia de 30 partes de carbonato sódico, a una solución, que contiene carbonato sódico en exceso, del monoazocolorante rojo que tira a azul, obtenido por copula- ción ácida de 10 partes de 2-aminotiazol diazotado con 23.9

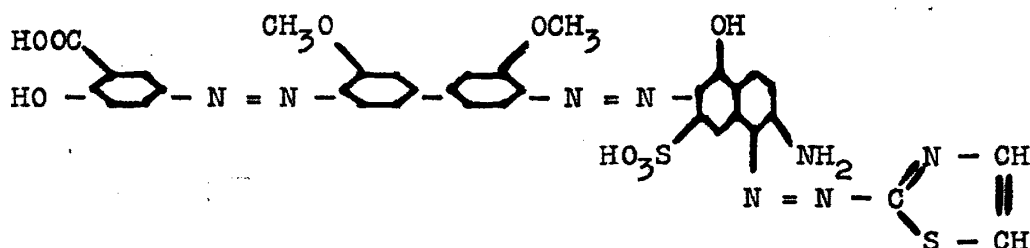
20.

225356



partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico. Tan pronto como esté terminada la copulación, el colorante es precipitado con poca sal común, filtrado por aspiración, en caso de necesidad redissuelto, y secado. El trisazocolorante de fórmula

5.



es un polvo oscuro; se disuelve en agua dando color violeta opaco y en ácido sulfúrico concentrado dando color negro azulado. Las fibras a base de celulosas natural y regenerada son teñidas en tonos de un violeta oscuro. Los tintes después del tratamiento con sales de cobre son negros y presentan muy buenas solideces a la humedad y a la luz.

10.

Si en este ejemplo en vez de 2-aminotiazol se toma

11.4 partes de 2-amino-4-metiltiazol, 17.6 partes de 2-amino-4-feniltiazol, 14.4 partes de ácido 2-aminotiazol-4-carboxílico, 18.6 partes de etiléster 2-amino-4-metiltiazol-5-carboxílico, 8.4 partes de 2-aminoxazol, 9.9 partes de 5-amino-1-metil-1,2,3,4-tetrazol, 16,1 partes de 5-amino-1-fenil-1,2,3,4-tetrazol, 17.5 partes de 5-amino-1-bencil-1,2,3,4-tetrazol, o 16 partes de 5-amino-1-fenil-1,2,3-triazol, ateniéndose por lo demás a los datos del procedimiento anterior, entonces se obtiene colorantes con propiedades similares.

15.

20.

E J E M P L O 10.

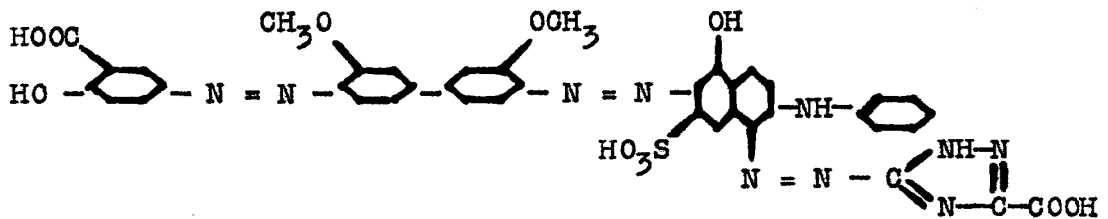
Se tetrazota a 0-2° en solución que presenta acidez clorhídrica 24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo, con 13.8 partes de nitrito sódico, copulando el tetrazocompuesto así obtenido, por una parte con 15.3 partes de ácido

25.

225356



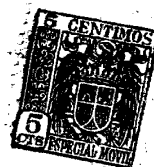
- 2-oxibencen-1-carboxílico, en presencia de 30 partes de carbonato sódico. Por otra parte se diazota 12.8 partes de ácido 5-amino-1,2,4-triazol-3-carboxílico, por adición a 0°, a gotas, de la sal sódica, juntamente con 6.9 partes de nitrito sódico en solución acuosa, a ácido clorhídrico en exceso. En esta solución diazoica se incorpora a gotas bajo enfriamiento por hielo, una solución débilmente ácida al tornasol, de 31.5 partes de ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, y 5.3 partes de carbonato sódico en 300 partes de agua. Después de terminada la copulación, el monoazocolorante es aislado como sal sódica, siendo disuelto en 600 partes de agua y 150 partes en volumen de piridina y copulado en presencia de 20 partes de carbonato sódico con el diazomonoazocompuesto anterior. Después de terminada la copulación final, el trisazocolorante de fórmula



- es precipitado con algo de sal común, filtrado por aspiración y secado. Es obtenido como un polvo oscuro que se disuelve en agua dando color violeta opaco y en ácido sulfúrico concentrado dando color negro azulado. Las coloraciones celulósicas posteriormente cuprificadas son negras y presentan muy buenas solideces a la humedad y a la luz.

- Se obtiene ulteriores colorantes con similares propiedades, si en lugar de 31.5 partes de ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, se utiliza 25.3 partes de ácido 2-metil-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 26.7 partes de ácido 2-etilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 28.2 partes de ácido

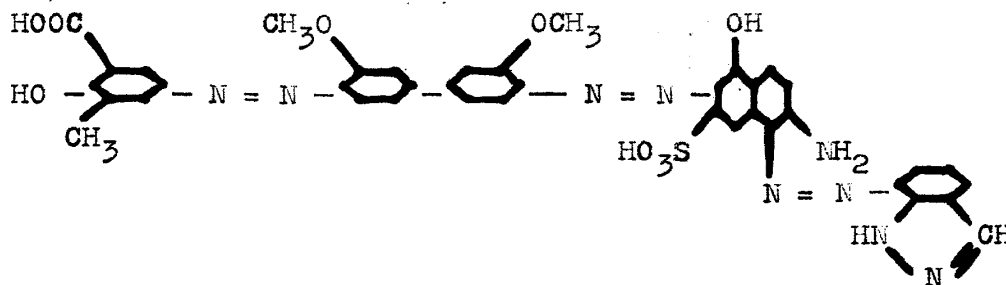
225356



- 2, beta-aminoetilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 28.3 partes de ácido 2, beta-oxietilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 30.9 partes de ácido 2-i-amilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 32.1 partes de ácido 2-ciclohexilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 5. 32.9 partes de ácido 2-bencilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 37.5 partes de ácido 2-(4'-oxi-3'-carboxifenilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 34.5 partes de 2-(4'-metoxifenilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, o 29.7 partes de la glicina del ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico.

10. E J E M P L O 11.

- 24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo son tetrazotadas en solución ácida clorhídrica, con 13.8 partes de nitrito sódico, y el tetrazocompuesto que se ha formado es copulado unilateralmente con 17 partes de ácido 2-oxi-3-metil-bencen-1-carboxílico en presencia de 30 partes de carbonato sódico. La suspensión pardorrojiza del diazomonoazocompuesto es incorporada a 0-5° a una solución alcalina al carbonato sódico, del monoazocolorante rojo que ha sido obtenido por copulación ácida mineral de 13.3 partes de 7-aminoindazol diazotado con 23.9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico. Tan pronto como la copulación en el trisazocolorante de fórmula



ha quedado terminada, el mismo es precipitado por adición de algo de sal común, filtrado, lavado posteriormente, y secado.



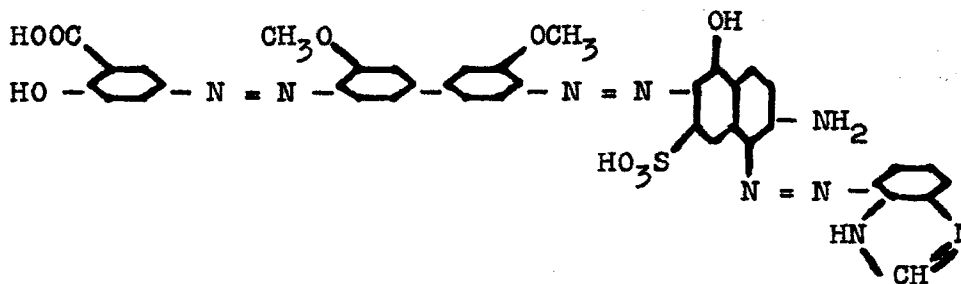
225256

Es un polvo oscuro que se disuelve en agua dando un color violeta opaco y en ácido sulfúrico concentrado un color negro azulado. Las coloraciones celulósicas negras, después de la cuprificación, presentan excelentes solideces a la humedad y a la luz.

5. Si en este ejemplo, en vez de 13.3 partes de 7-aminoindazol se toma 14.7 partes de 5-metil-7-aminoindazol, 14.7 partes de 6-metil-7-aminoindazol, 21.3 partes de ácido 7-aminoindazol-4-sulfónico, 13.2 partes de 7-aminoindol, 17.6 partes de ácido 7-aminoindol-2-carboxílico, 19 partes de ácido 3-metil-7-aminoindol-2-carboxílico, o 17.3 partes de 2-etil-3-metil-7-aminoindol, operando por lo demás del mismo modo, entonces se obtiene colorantes con similares propiedades.

E J E M P L O 12.

15. El diazomonoazocompuesto preparado según el ejemplo 2, a base de 24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo tetrazotado y 15.3 partes de ácido 2-oxibencen-1-carboxílico es incorporado a 0-5° en una solución, que contiene carbonato sódico, del monoazocolorante obtenido por copulación
20. ácida de 13.3 partes de 7-aminobenzimidazol diazotado con 23.9 partes de ácido 2-amino-5-oxi-naftalin-7-sulfónico, en 600 partes de agua y 150 partes en volumen de piridina. Después de la copulación, que se realiza rápidamente el trisazocolorante de fórmula





775356

es precipitado con cloruro sódico, filtrado y secado. El polvo oscuro se disuelve en agua dando un color violeta negruzco y en ácido sulfúrico concentrado un color negro azulado. Las coloraciones directas violeta oscuro de fibras celulósicas, durante el tratamiento con sales de cobre viran al negro y entonces presentan muy buenas solideces a la humedad y a la luz.

5.

Se obtiene colorantes ulteriores con similares propiedades, si en vez de 13.3 partes de 7-aminobenzimidazol se

10.

utiliza 14.7 partes de 2-metil-7-aminobenzimidazol, 16.1 partes de 2,5-dimetil-7-aminobenzimidazol, 19.1 partes de ácido 2-metil-7-aminobenzimidazol-5-carboxílico, 22.7 partes de ácido 2-metil-7-aminobenzimidazol-5-sulfónico, o 28.9 partes de ácido 2-fenil-7-aminobenzimidazol-5-sulfónico.

15.

E J E M P L O 13.

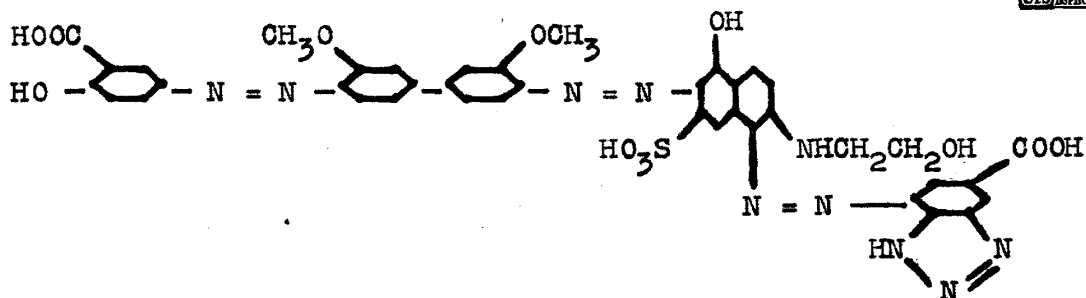
24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo son tetrazotadas del modo usual y copuladas con 15.3 partes de ácido 2-oxibencen-1-carboxílico y 30 partes de carbonato sódico para formar el producto intermedio.

20.

Por otra parte se copula 17.8 partes de ácido 7-amino-benzotriazol-5-carboxílico diazotado con 28.3 partes de ácido 2,beta-oxietilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico en medio apreciablemente ácido. El monoazocolorante rojo que se ha formado es copulado, en forma de una sal alcalina, en una solución que contiene carbonato sódico en exceso, bajo buen enfriamiento, con el monoazodiazocompuesto anterior. El trisa-

25.

zocolorante que se ha formado, de fórmula



es precipitado con sal común de la solución negra-violeta, filtrado por aspiración, y secado. El polvo oscuro se disuelve en agua dando color violeta opaco y en ácido sulfúrico concentrado dando color negro azulado. Las fibras celulósicas, cuprificadas posteriormente, quedan teñidas en tonos negros de eminente solidez a la humedad y a la luz.

5. Si en lugar de 17.8 partes de ácido 7-aminobenzotriazol-5-carboxílico se toma 21.4 partes de ácido 7-aminobenzotriazol-5-sulfónico, o 21.2 partes de 7-aminobenzotriazol-5-metilsulfona
10. y se substituye además el ácido 2,beta-oxietilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónico por 25.3 partes de ácido 2-metilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónico, 26.7 partes de ácido 2-etilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónico, 28.1 partes de ácido 2-i-propilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónico, 31.5 partes de ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalín-7-
15. -sulfónico, 32.1 partes de ácido 2-ciclohexilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónico, 32.9 partes de ácido 2-bencilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónico, 37.5 partes de ácido 2-(4'-oxi-3'-carboxi-fenilamino)-5-oxinaftalín-7-sulfónico, 33.1 partes de ácido 2-(4'-oxifenilamino)-5-oxinaftalín-7-sulfónico, o 29.7 partes de la glicina del
20. ácido 2-amino-5-oxinaftalín-7-sulfónico, ateniéndose por lo demás al procedimiento anterior, entonces se obtiene colorantes análogos con similares propiedades.

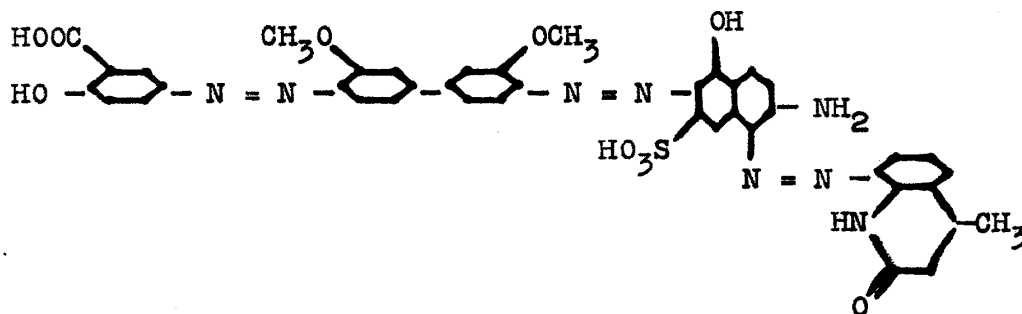
E J E M P L O 14.

24.4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo son te-



225356

- trazotadas de la manera usual y copuladas unilateralmente con 15.3 partes de ácido 2-oxibencen-1-carboxílico, en presencia de 30 partes de carbonato sódico. Se hace afluir este diazomonoazo-compuesto, bajo buen enfriamiento, a una solución, que contiene carbonato sódico en exceso y 150 partes en volumen de piridina, del monoazocolorante en 800 partes de agua, el cual ha sido obtenido por copulación ácida de 17.4 partes de 2-oxi-4-metil-8-aminoquinolina diazotada, con 23.9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico. Tan pronto como la copulación ha quedado terminada, el trisazocolorante de fórmula



- es precipitado con poca sal común, filtrado, secado y molido. Es un polvo oscuro que se disuelve en agua dando un color violeta oscuro y en ácido sulfúrico concentrado un color negro azulado. Las coloraciones posteriormente cuprificadas de fibras celulósicas son negras y de muy buenas solideces a la humedad y a la luz.
- E J E M P L O 15.

- En un baño tintóreo son disueltas 2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 2, en 3000 partes de agua y 2 partes de carbonato sódico. Se introduce a 40-50° 100 partes de algodón, se calienta dentro de 30 minutos a 90-95°, se adiciona 30 partes de sulfato sódico y se tinte durante 45 minutos a esta temperatura. Al cabo de este tiempo el género teñido es enjuagado en frío y tratado posteriormente a 70° durante 30 minutos en baño fresco con 2 partes de sulfato de cobre cristalizado en 2000 partes de

225356



agua y 2 partes de ácido acético al 30%. Se enjuaga y seca de modo usual. La coloración de algodón negro presenta solideces excelentes.

5. La invención en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

= . =

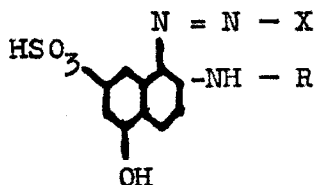


N O T A

225356

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 13 319 del 3 de Diciembre de 1954.

1. Procedimiento para la preparación de trisazocolorantes metalizables, caracterizado porque se copula 1 mol de un 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxidifenilo tetrazotado, por una parte con 1 mol de un ácido o-oxibencencarboxílico, y por la otra con 1 mol de un monoazocolorante de fórmula general



en la cual significa

10. X el radical de un aminocompuesto aromático-heterocíclico diazotado que contiene nitrógeno, el cual contiene el grupo azo en posición vecina con respecto a un átomo de nitrógeno de anillo y, en la cual R representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcoílo, aralcoílo, o un grupo arilo.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se copula un monoazocolorante en el cual X significa el radical de un aminocompuesto aromático-heterocíclico diazotado que contiene nitrógeno, el cual contiene el grupo azo en posición vecina con respecto a un átomo de nitrógeno de anillo, el cual está presente o puede presentarse
- 20.



225356

en la forma imino.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se copula un monoazocolorante, en el cual X significa el radical de un aminocompuesto heterocíclico de 5 eslabones, aromático, que contiene nitrógeno.

5. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se copula 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo como tetrazocomponente, y un monoazocolorante que contiene el radical del ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, como segundo componente de copulación.

10. 5. Procedimiento para la preparación de trisazocolorantes metalizables.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 24 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15. Madrid, a 2 de Diciembre de 1955.

J. R. GEIGY A.G.

p.a. **JAIME ISERN MIRALLES**
P. P.

tr: jpt
o/mp.