

225554

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES COLORANTES HIDROSOLUBLES DE AZOCOLORANTES", a favor de J. R. GEIGY A.G., de nacionalidad suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

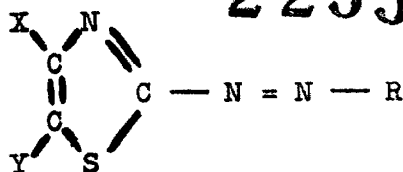
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sales de colorantes hidrosolubles de azocolorantes.

5. En la patente española nº 225 552 están descritos procedimientos para la preparación de sales colorantes hidrosolubles que consisten en transformar un monoazocolorante exento de grupos de disociación ácida que responde a la fórmula general I



225554



I

en la cual significan

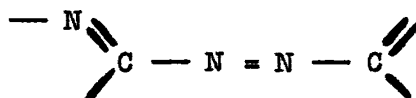
X e Y hidrógeno o radicales orgánicos que, juntamente con los átomos de carbono de enlace, pueden estar unidos formando anillos, y

5. R el radical de un componente de copulación, por la acción de medios de alquilación apropiados, en sales colorantes hidrosolubles, en las cuales el colorante forma el catión.

10. Las sales colorantes hidrosolubles así obtenibles, presentan la valiosa propiedad de teñir fibras artificiales, polímeras o copolímeras, sobre la base de poliacrilonitrilo, en solución acuosa, particularmente en baño ligeramente ácido, por calentamiento en baño tintóreo abierto, o en baño tintóreo cerrado y bajo presión.

15. Tiñen, asimismo fibras celulósicas mordentadas mediante tanino-tártaro emético, en tonos muy puros.

20. Ahora bien, durante la elaboración ulterior de este objeto de invención se ha encontrado que al preparar tales sales colorantes no se está limitado al empleo de 2-tiazolil-azocolorantes, sino que se puede transformar en sales colorantes hidrosolubles, muy en general, azocolorantes sin grupos de poder hidrodisolvente de disociación ácida que contienen la sucesión atómica de la fórmula II



II

por la acción de agentes de alquilación apropiados, cuyas sa-



225554

14

les colorantes presentan las propiedades tintóreas descritas.

En esta fórmula II, las valencias de los radicales del azocomponente que contiene nitrógeno, están completadas para formar, preferentemente un anillo de cinco eslabones heterocíclico-aromático, mientras que el átomo C de enlace azoico del otro azocomponente puede pertenecer, ya sea a un anillo aromático de la serie isocíclica o heterocíclica, ya sea, asimismo, a un azocomponente no aromático.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Como componentes heterocíclico-aromáticos que contienen N, correspondientes al lado izquierdo de la fórmula II, que pueden contener un grupo azo en un átomo de carbono de anillo, el cual es vecino a un átomo de nitrógeno de anillo, entran en consideración, además de los tiazolcompuestos indicados en la patente española nº 225 552, por ejemplo todavía: oxazoles, selenazoles, imidazoles, pirazoles, triazoles, tetrazoles, oxdiazoles, tiadiazoles, piridinas que pueden estar ulteriormente substituídos de modo usual, por ejemplo condensados con alkil-, aralkil-, cicloalkil-, aril-substituyentes, o eventualmente con anillos aromáticos, como por ejemplo en los benzoxazoles, benzoselenazoles, bencimidazoles, indazoles. En estos componentes, dentro del alcance de la definición, los anillos aromáticos pueden estar ulteriormente substituídos, con substituyentes usuales en azocolorantes. Las más de las veces, este componente de los azocolorantes utilizables según la invención, procederá del diazocomponente.

El átomo de carbono de enlace azoico del otro componente puede ser parte integrante de un anillo de benceno que puede estar substituído o añadido por condensación a sistemas de anillo isocíclicos o heterocíclicos superiores. También puede ser componente de un anillo heterocíclico, por ejemplo

225554

14



- de un anillo de pironona, de pirazolona, de tiazolona, de 2,4-dioxotetrahidrofurano, de 2,4-dioxopirrolidina, de 4,6-dioxopirimidina, de oxindol, o de 2,4-dioxiquinolina. Finalmente, puede ser componente de un compuesto alifático, o alicíclico, por ejemplo el átomo de carbono de copulación azoica de ésteres acilacéticos, arilamidas de ácido acilacético, de ésteres malónicos, de diarilamidas de ácido malónico, de ésteres cianacéticos, de arilamidas de ácido cianacético, de 1,3-dicetohexahidrobencenos, etc. Las más veces este componente de los azocolorantes utilizables según la invención, procederá del componente de copulación.
- 5.
- 10.

- Los monoazocolorantes utilizables según la invención, en parte ya son conocidos; en parte son nuevos, pudiendo ser formados fácilmente según métodos conocidos, a base de diazocompuestos y componentes de copulación. Como diazocomponentes pueden ser utilizados, por ejemplo, 2-aminoselenazoles, 2-amino-benzoselenazoles, 2-aminooxazoles, 2-aminobenzoxazoles, 2- o 4-aminoimidazoles, 2-aminobencimidazoles, 3-aminoindazoles, 3-aminopirazoles, 2-amino-1,3,4-triazoles, 3-amino-1,2,4-triazoles, 5-aminotetrazoles, 2-amino-1-tia-3,5-diazoles, 2-amino-1-tia-3,4-diazoles, 2-amino-1-oxa-3,5-diazoles, 2-amino-1-oxa-3,4-diazoles. En ellos los heteroanillos pueden estar, eventualmente, aún ulteriormente substituídos, por ejemplo con grupos nitro o alkilo, aralkilo, cicloalkilo y arilo que a su vez, como asimismo los anillos isocíclico-aromáticos añadidos por condensación, pueden estar aún ulteriormente substituídos, dentro del alcance de la definición, con substituyentes usuales en azocolorantes, por ejemplo, con halógeno, grupos alkilo, alcoxi, acilamino, alkil- o arilsulfonilo, o de amida de ácido sulfónico.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



225554

- Como componentes de copulación entran en cuenta los conocidos: alifáticos, cicloalifáticos, aromático-isocíclicos y aromático-heterocíclicos, por ejemplo derivados de los ácidos acilacético, malónico, o cianacético, 1,3-dioxi-hexahidrobencenos, hidroxil- y aminocompuestos aromáticos que pueden estar potestativamente substituídos ulteriormente, si bien no deben contener substituyentes de poder hidrodisolvente de disociación ácida en agua, particularmente ningún grupo de ácido sulfónico. Se cita a título de ejemplo todavía: fenoles, naftoles, oxicarbazoles, oxidibenzofuranos, 5-pirazolonas, que copulan en posición orto o para con respecto al grupo hidroxilo, aminas aromáticas que copulan en posición orto o para con respecto a un grupo amino primario, secundario, o terciario, de la serie de bencenos, de naftalinas, de antracenos, de bencimidazoles, de benzotriazoles, de indazoles, además 1,2,3,4-tetrahidroquinolinas y -benzoquinolinas, naftopirimidinas. En aminocompuestos secundarios y terciarios, los substituyentes del nitrógeno pueden ser grupos alkilo, grupos alkilo substituídos, como grupos oxetilo, cloretilo, dioxi-propilo, cianetilo, grupos aralkilo como grupos bencilo, clorobencilo, metilbencilo, iso-propilbencilo, alcoxibencilo, grupos cicloalkilo, como grupos ciclohexilo, metilciclohexilo u oxiciclohexilo, grupos fenilo, como también grupos metilfenilo, grupos metoxifenilo, o eslabones de un anillo hidrocíclico, como por ejemplo en los piperidino- y morfolinocompuestos. Entre los aminocompuestos aptos para la copulación, de la serie de los bencenos y de las naftalinas, los que copulan en posición para con respecto a un aminogruppo terciario, resultan particularmente valiosos para la producción de colorantes según la invención. Pero se puede utilizar asimismo,
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



225554

14

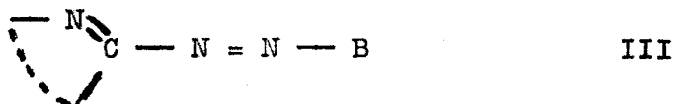
- aminas secundarias, por ejemplo difenilaminas, fenilaminonaf-
talinas, monoalkil-, monobencil-, o monociclohexil-anilinas,
incluso aminas primarias, como 3-metil-, 3-metoxi- o -etoxi-,
3-cloro-, 3-acetilamino-, 3-metil-6-metoxi- o -etoxi-, 3,6-
5. -dimetoxi- o dietoxianilinas, si bien, al efecto, en la pre-
paración de la sal colorante la cantidad del medio de alkila-
ción ha de ser dosificada de manera que no sea consumida to-
talmente para la substitución de hidrógeno de los grupos ami-
no, sino que aun quede algo de ella disponible para la forma-
ción de sal.
10. También se puede utilizar azocolorantes en los que el
componente de copulación aun haya sido modificado ulterior-
mente después de la copulación. Así, en los p-oxiazocoloran-
tes utilizables según la invención, puede haber sido esterifi-
15. cado o eterificado el grupo hidroxilo después de la copula-
ción, en p-aminoazocolorantes primarios o secundarios el gru-
po amino puede haber sido alkilado o acilado.
20. Son medios de alkilación apropiados para la prepara-
ción de sales colorantes según la invención los ésteres de
ácidos minerales fuertes y de ácidos sulfónicos orgánicos de
alcoholes, preferentemente inferiores, que eventualmente tam-
bién pueden aún estar substituídos ulteriormente. Entran en
consideración, en primera línea, alkilhalogenuros, aralkilha-
logenuros, sulfatos de dialkilo y sulfatos de alkil-p-metil-
25. benceno.
30. La transposición de los azocolorantes no sulfonados,
utilizables según la invención, con los medios de alkilación
apropiados, se lleva a cabo convenientemente en solución or-
gánica inerte, en cuya operación se segregan las sales colo-
rantes. Como disolventes orgánicos inertes, son apropiados



225554

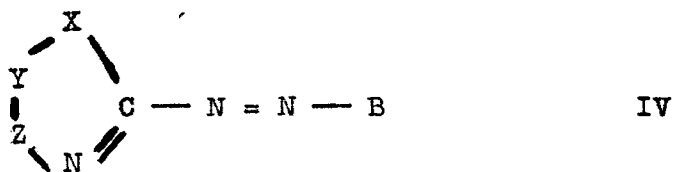
por ejemplo los hidrocarburos de benceno, los halogeno- y nitrobenzenos. En algunos casos favorables se logra la formación alquiladora de sal también en solución, o bien suspensión, acuosa o alcohólica, a cuyo efecto las sales colorantes pasan a la solución, pudiendo ser aisladas según métodos usuales, vg por precipitación mediante sal.

De lo expuesto anteriormente resulta que en el procedimiento según la invención, entre los azocolorantes que presentan la sucesión atómica de fórmula II, son utilizados como clase preferida, los monoazocolorantes de fórmula general III



en la cual B corresponde al radical de un componente de copulación, eventualmente transformado ulteriormente, de preferencia al radical de un azocomponente de la serie de los bencenos y de las naftalinas, copulado en posición para con respecto a un grupo amino.

Un grupo preferido de colorantes, utilizables según la invención, corresponde a la fórmula general IV

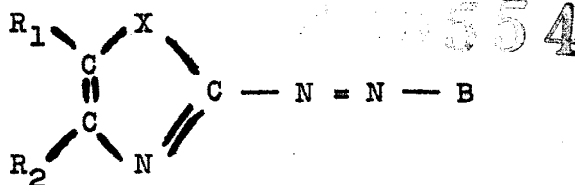


en la cual X, Y y Z simbolizan eslabones de anillo de un anillo de azol eventualmente substituído o condensado ulteriormente, correspondiendo a B la significación indicada para la fórmula III.

Un grupo definido aún más específicamente, de colorantes utilizables según la invención, corresponde a la fórmula general V



14



en la cual significan

R_1 y R_2 hidrógeno o radicales orgánicos que pueden estar enlazados formando anillo juntamente con los átomos de carbono de anillo,

5. X un grupo imino, un grupo imino substituído, un átomo de oxígeno, de azufre o de selenio, y

B el mismo valor indicado para la fórmula general III.

Es de suponer que la transposición de azocolorantes utilizables según la invención con medios de alquilación apropiados de la naturaleza antes reseñada, dé o-azocompuestos de sales N-alkilamónicas de heterociclos que contienen nitrógeno.

10.

Las sales colorantes según la invención, de azocolorantes en los cuales la molécula de colorante se presenta como catión, contienen como aniones, ventajosamente, aniones de ácidos inorgánicos u orgánicos fuertes. Entran en consideración, en primera línea cloruros, bromuros, meto- o etosulfatos, bisulfatos, p-toluensulfonatos. En caso deseado también se puede preparar, por transposición doble, sales de otros ácidos, por ejemplo a base de los halogenuros con sales de plata o de bisulfatos con sales de bario.

15.

20.

Las sales colorantes según la invención, de azocolorantes, las más veces son fácilmente solubles en agua, particularmente cuando el catión está formado por un monoazocolorante, y el anión por el radical de un ácido inorgánico fuerte, o de un ácido sulfónico orgánico. Eventualmente pueden ser llevadas a disolución, asimismo por adición de ácidos más

25.



14

225554

5. fuertes. La porción coloreada se desarrolla de la solución acuosa sobre fibras artificiales que han sido producidas a base de acrilonitrilo polímero o copolímero, al calentar en vaso abierto, o en baño tintóreo cerrado y bajo presión, particularmente de baño débilmente ácido, amplia hasta totalmente, dando según la composición, a menudo coloraciones purísimas, sólidas a la humedad y a la luz. También el algodón mordentado con tanino y tártaro emético es teñido en puros tonos de color y con buen agotamiento de los baños tintóreos.
10. Los siguientes ejemplos sirven para la ilustración del invento. En ellos, mientras no se observe otra cosa, por partes se entiende partes en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes en peso guardan la misma proporción con respecto a las partes en volumen, que el kilogramo con respecto al litro.
15. E J E M P L O 1.
- 8.4 partes de 3-amino-1,2,4-triazol son disueltas a 0° en 100 partes de ácido acético glacial y 30 partes de ácido clorhídrico concentrado diazotadas con 100 partes en volumen de solución de nitrito normal, y el diazocompuesto es copulado con 15 partes de N,N-dietilanilina en 200 partes de ácido sulfúrico diluído.
20. Después de terminada la copulación, la solución reaccional es vertida bajo buena agitación sobre 2500 partes de agua helada y después de agitar durante una hora, el colorante amarillo-anaranjado precipitado, es filtrado por aspiración.
25. 24 partes del colorante así obtenido, y 0.4 parte de óxido de magnesio, son dispersadas en 170 partes de clorobenceno y la suspensión es calentada a ebullición. Bajo enérgica
- 30.

225554¹⁴



- agitación se añade a gotas, dentro de 30 minutos, 5 partes de sulfato de dimetilo en 25 partes de clorobenceno, con lo cual se presenta un viraje de color hacia el rojo. La solución reaccional es calentada aún durante una hora al reflujo, y filtrada después del enfriamiento a 0°. Para la purificación ulterior del colorante rojo segregado, éste es disuelto en 200 partes de agua y precipitado con sal común de la solución aclarada con un poco de carbón. El colorante es soluble en ácido sulfúrico concentrado dando color amarillo, en agua da color rojo. Tíñe fibras a base de poliacrilonitrilo, de baño acético, con amplio agotamiento del mismo, en tonos de un rojo brillante de eminente solidez a la luz. Se llega a productos con propiedades similares, si en el ejemplo anterior se utiliza como componentes de copulación, los compuestos relacionados en la siguiente tabla, y en la alquilación, las cantidades de substancia indicadas, procediendo, por lo demás, del mismo modo.

TABLA 1

Componente de copulación	Colorante	Disolvente	Medio de alquilación	Agente fijador de ácidos	Color de la solución en H ₂ O	en H ₂ SO ₄	Coloración sobre fibra de poliacrilonitrilo
N,N-dimetilanilina	2.4 p	195 p	5 p de sulfato de dimetilo	0.4 p de óxido de magnesio	rojo	amarillo	rojo
N,N-dioxetil-anilina	2.8 p	195 p	9.4 p de metiléster p-toluen-sulfónico	0.4 p de óxido de magnesio	"	"	"
N-etil-N-bencil-anilina	3.1 p	195 p	1.9 p de cloruro de butilo	1.0 p de carbonato cálcico	"	"	"
Fenol	1.9 p	195 p	6.3 p de sulfato de dimetilo	0.8 p de óxido de magnesio	anaranjado	"	amarillo



14 D

225554

EJEMPLO 2.

5. Una solución de 8.5 partes de 2-aminotetrazol en 100 partes de agua y 40 partes de ácido clorhídrico concentrado es diazotada rápidamente a 0° bajo adición de hielo, con 100 partes en volumen de solución de nitrito normal, y copulada inmediatamente con 21.1 partes de N-etil-N-bencil-anilina en 200 partes de ácido sulfúrico diluido. De esta manera se obtiene un colorante rojo anaranjado.
10. 3 partes de este azocolorante secado al vacío son disueltas en 220 partes de cloroformo y la solución es adicionada de 0.4 parte de óxido de magnesio. Entonces se hace afluir dentro de 30 minutos a la solución en ebullición 5 partes de sulfato de dimetilo en 70 partes de cloroformo y se calienta durante otras dos horas a ebullición. En esta operación se observa un viraje de color hacia el rojo. La solución reaccional es evaporada a sequedad al vacío, y el residuo es recogido en 200 partes de agua acidulada. La solución así obtenida es mezclada con 10% de sal común, después de lo cual precipita el colorante en finos cristales. La sal colorante obtenida de este modo es secada al vacío; el color de su solución en agua es rojo, en ácido sulfúrico, amarillo. Tíne fibras de poliacrilonitrilo en puros tonos rojos.
- 15.
20. En lugar de N-etil-N-bencil-anilina también se puede utilizar N,N-dietilanilina o fenol, llegando, bajo observación de las demás condiciones del procedimiento anterior, con las cantidades de substancia indicadas en la tabla, a sales colorantes similares que tínen fibras de poliacrilonitrilo en tonos rojos, o bien amarillos.
- 25.



14

225554

TABLA 2

Componente de copulación	Colorante	Disolvente	Agente de alquilación	Agente fijador de ácidos	Color de la solución en H ₂ O	en H ₂ SO ₄	Coloración sobre fibras de poliacrilonitrilo
N,N-dietil-anilina	2.5 p	290 p	5 p de sulfato de dimetilo	1.0 p de carbonato cálcico	rojo	amarillo	rojo
N-etil-N-bencil-anilina	3.0 p	290 p	5 p de sulfato de dimetilo	0.4 p de óxido magnésico	"	"	"
Fenol	1.9 p	290 p	11.7 p de éster metílico de ácido p-toluensulfónico	0.8 p de óxido magnésico	anaranjado	"	amarillo

E J E M P L O 3.

A una solución diazoica preparada a -10°, a base de 13.2 partes de 2-amino-bencimidazol, 120 partes de ácido sulfúrico al 60% y 6.9 partes de nitrito sódico, se adiciona a

5. -5° una solución ácida al congo de 16 partes de N,N-dietilaminobenceno. En la solución de copulación el ácido mineral es neutralizado lo suficiente con acetato sódico para que el papel rojo al congo ya no vire al azul. Se filtra por aspiración el colorante violeta pardusco precipitado, luego se

10. lo lava y seca. Una solución de 2.92 partes de este colorante en 100 partes de clorobenceno es transpuesta a temperatura de ebullición durante una hora, con 3.9 partes de sulfato de dimetilo en 10 partes de clorobenceno. El colorante precipitado es filtrado después del enfriamiento.

15. El colorante pardo obtenido es disuelto en 200 partes de agua caliente y otra vez precipitado de la solución aclarada con un poco de carbón animal, mediante cloruro só-



225554

dico. El colorante es soluble en ácido sulfúrico concentrado dando un color amarillo, en agua, pardo amarillento. Las fibras de poliacrilonitrilo son teñidas de baño acético, bajo agotamiento del mismo, en tonos amarillos que tiran a rojo, de muy buena solidez a la luz.

5.

En la siguiente tabla son relacionados algunos azocomponentes que, copulados según el método indicado en el ejemplo anterior, con 2-amino-bencimidazol diazotado, dan colorantes que suministran, empleando las cantidades de sustancia indicadas en la tabla bajo las condiciones reseñadas en el ejemplo anterior, sales colorantes de las mismas buenas propiedades.

10.

TABLA 3

Componente de copulación	Colorante	Disolvente	Agente de alquilación	Agente fijador de ácidos	Color de la solución en agua	en H_2SO_4 concentrado	Coloración sobre fibras de poliacrilonitrilo
N,N-dietil-amino-3-metil-benceno	3.06 p	195 p	3 p de sulfato de dimetilo	0.4 p de óxido de magnesio	anaranjado	amarillo	anaranjado
N-etil-N-bencil-amino-benceno	3.54 p	195 p	2.8 p de cloruro de bencilo	1.0 p de carbonato cálcico	escarlata	"	escarlata
N,N'-dietilamino-3-acetil-amino-benceno	3.49 p	195 p	3.8 p de sulfato de dietilo	0.4 p de óxido de magnesio	"	"	"
1-oxi-4-amilo-terc-benceno	3.07 p	195 p	4 p de éster metílico de ácido p-toluen-sulfónico	0.8 p de óxido de magnesio	anaranjado	"	anaranjado
1-oxi-naf-talina	2.87 p	195 p	2.3 p de cloruro de butilo	0.8 p de óxido de magnesio	"	pardo amarillento	"

114

225554



Componente de copulación	Colorante	Disolvente	Agente de alquilación	Agente fijador de ácidos	Color de la solución en agua	en H ₂ SO ₄ concentrado	Coloración sobre fibras de poliacrilonitrilo
2-oxi-naf-talina	2.87 p	195 p	2.3 p de cloruro de butilo	0.8 p de óxido de magnesio	anaranjado	pardo amarillento	anaranjado
3-metil-5-pirazolo-na	2.42 p	195 p	3 p de sulfato de dimetilo	0.8 p de óxido de magnesio	anaranjado amarillento	amarillento	anaranjado amarillento

E J E M P L O 4.

5. 13.3 partes de 3-amino-indazol son diazotadas a 0-5° en 100 partes de agua y 25 partes de ácido clorhídrico concentrado, con 6.9 partes de nitrito sódico, y copuladas en solución ácida con 18.0 partes de 3-metil-1-N,N-dietilaminobenceno.

10. 3.07 partes del colorante pardo anaranjado, bien secado, son etiladas como se describe en el ejemplo 3, con 4.5 partes de sulfato de dietilo. Así se obtiene una sal colorante, fácilmente soluble en agua, dando color rojo azulado, que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con amplio agotamiento del baño acético, de un rojo azulado.

El color de la solución del colorante en ácido sulfúrico concentrado es violeta.

15. La siguiente relación contiene ulteriores azocomponentes que dan, copulados con 3-amino-indazol diazotado, igualmente sales colorantes que presentan las mismas buenas propiedades, siempre que se transponga las cantidades de substancia indicadas en la tabla, bajo las condiciones citadas en el ejemplo anterior.

20.



14

225554

TABLA 4

Componente de copulación	Colorante	Disolvente	Agente de alquilación	Agente fijador de ácidos	Color de la solución en agua	en H ₂ SO ₄ concentrado	Coloración sobre fibras de poliacrilonitrilo
N,N-dimetilamino-benceno	2.65 p	195 p	3 p de sulfato de dimetilo	0.4 p de óxido de magnesio	rojo	violeta	rojo
N,N-diethyl amino-2-metoxi-5-metilbenceno	3.37 p	195 p	3.2 p de yoduro de metilo	1.0 p de carbonato cálcico	rojo azulado	"	rojo azulado
1-oxi-benceno	2.38 p	195 p	3 p de sulfato de dimetilo	0.8 p de óxido de magnesio	pardo amarillento	rubí	pardo amarillento
1-oxi-nafalina	2.88 p	195 p	3.7 p de cloruro de butilo	"	pardo anaranjado	rojo pardusco	pardo anaranjado
2-oxi-nafalina	2.88 p	195 p	5 p de metiléster p-toluen-sulfónico	"	pardo escarlata	"	pardo escarlata

E J E M P L O 5.

5. Una solución de 13.4 partes de 2-aminobenzoxazol en 50 partes de ácido acético glacial es vertida bajo agitación enérgica, a -15°, en una mezcla de 55 partes de ácido sulfúrico (60° Bé) y 35 partes de hielo, y la suspensión es agitada durante 30 minutos a -10°. Dentro de dos horas se introduce a gotas 4.7 partes de ácido nitrosilsulfúrico (al 18.1%) bajo buena agitación, a cuyo efecto no se deja subir la temperatura por encima de -10°. Seguidamente, la mezcla reaccional es vertida sobre 230 partes de agua y 150 partes de hielo, y filtrada. A la solución diazoica así obtenida, se hace

10.



225554 14 DI

afluir inmediatamente una solución de 14.9 partes de N,N-dimetilanilina en 200 partes de ácido sulfúrico diluido, se agita aún durante 30 minutos a una temperatura de -10 a 0°, se filtra el colorante violetarrojizo secándolo.

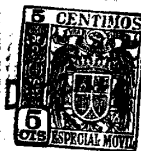
5. A la solución hirviente de 3 partes del monoazocolorante en 150 partes de clorobenceno son adicionadas a gotas dentro de 30 minutos 2.8 partes de metiléster p-toluensulfónico en 50 partes de clorobenceno, y la solución es calentada bajo reflujo durante ulteriores 1 1/2 horas. En ello se observa un viraje de color hacia el azul. Después del enfriamiento de la solución reaccional la sal colorante precipitada como cristales oscuros, es filtrada y disuelta en caliente en 200 partes de agua acidificada. La solución acuosa es aclarada con un poco de carbón y el colorante es precipitado con sal común. Su color de disolución en agua es azul, en ácido sulfúrico es amarillo; tinte las fibras de poliacrilonitrilo en puros tonos de un violeta de excelentes solideces.
- 10.
- 15.

Se llega a similares sales colorantes, si en el ejemplo anterior en lugar de la N,N-dietilanilina se utiliza los componentes de copulación y las cantidades de substancia relacionados en la siguiente tabla, observando, por lo demás, las mismas condiciones

20.

T A B L A 5

Componente de copulación	Colorante	Disolvente	Agente de alquilación	Agente fijador de ácidos	Color de la solución en agua	en H ₂ SO ₄	Coloración sobre fibras de poliacrilonitrilo
N,N-dimetil-anilina	3 p	175 p	2.8 p de metiléster p-toluen-sulfónico	—	azul	amarillo	violeta
N,N-dioxi-etil-anilina	3.3 p	175 p	1.9 p de sulfato de dimetilo	0.8 p de óxido de magnesio	"	"	"
Fenol	2.5 p	175 p	2.2 p de bromuro de etilo	1.0 p de carbonato cálcico	rojo anaranjado	"	anaranjado amarillento



14
225554

EJEMPLO 6.

Al teñir fibras de poliacrilonitrilo con los azocolo-
rantes hidrosolubles obtenidos según los ejemplos anteriores,
se procede del modo siguiente:

5. 0.5 parte del colorante obtenido según el ejemplo 1,
es amasada con 0.5 parte de ácido acético al 80% y llevadas a
disolución por adición de 4000 partes de agua caliente. Se
adiciona otra vez 1 parte de ácido acético al 80%, 2 partes
de acetato sódico y 4 partes de un agente de condensación a
base de alcohol oleico y 15 moles de óxido de etileno, y se
10. introduce 100 partes de fibras de poliacrilonitrilo. Dentro
de 30 minutos se calienta el baño a 90°, manteniendo durante
10 minutos a esta temperatura y seguidamente se tiñe hirvien-
do durante una hora. En esta operación el baño tintóreo queda
15. casi totalmente agotado. El material teñido que ha sido tra-
tado de esta manera, seguidamente es enjabonado durante 15
minutos a 80° en 5000 partes de agua, bajo adición de un pro-
ducto de condensación de ácido graso sulfonado, enjuagado y
secado. La fibra de poliacrilonitrilo ha quedado teñida en
20. puros tonos rojos de excelente solidez al lavado y a la luz.

- La invención, en su esencialidad puede ser desarro-
llada en otras formas de realización, que difieran en detalle
de las indicadas a título de ejemplo en la descripción, a las
cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Po-
drá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos
25. más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíri-
tu de las reivindicaciones.

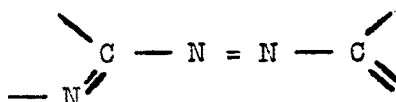


225554

N O T A

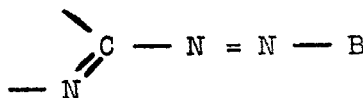
Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 15 404 del 28 de Enero de 1955.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de sales colorantes hidrosolubles de azocolorantes, en las cuales el azocolorante forma el catión, caracterizado porque se transforma azocolorantes libres de grupos de disociación ácida, que contienen la sucesión atómica



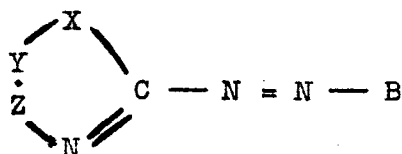
- 10. por reacción con medios de alquilación apropiados, en sales colorantes.

- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar monoazocolorantes que contienen la sucesión atómica



- 15. en la cual B significa el radical de un componente de copulación eventualmente modificado ulteriormente, aun después de la copulación azoica.

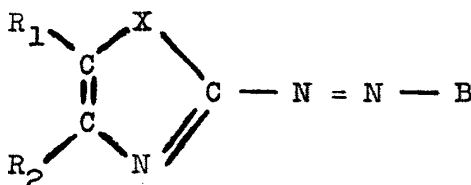
- 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se hace reaccionar monoazocolorantes que contienen la sucesión atómica



en la cual X, Y y Z significan eslabones de anillo de un anillo de 5 eslabones aromático-heterocíclico que pueden ser, asimismo, elemento integrante de anillos añadidos por condensación y en la cual B significa el radical de un componente de copulación, eventualmente modificado ulteriormente, aun después de la copulación azoica.

5.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se hace reaccionar monoazocolorantes de fórmula general



10.

en la cual significan

R_1 y R_2 hidrógeno o radicales orgánicos que pueden estar enlazados, juntamente con los átomos de carbono de enlace, formando anillos;

X un grupo imino, un grupo imino sustituido, un átomo de oxígeno, de azufre o de selenio, y

15.

B el radical de un componente de copulación, eventualmente modificado ulteriormente, aun después de la copulación azoica.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4,

20.

caracterizado porque se hace reaccionar monoazocolorantes, en los cuales B significa el radical de un azocomponente de la serie de los bencenos o naftalinas, copulado en posición para



14 DIC

225554

con respecto a un grupo amino terciario.

6. Procedimiento para la preparación de sales colorantes hidrosolubles de azocolorantes.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 20 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 14 de Diciembre de 1955.

J. R. GEIGY A.G.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.



tr: jpt
O/MP.