

257387



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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIALES POLIOLEFINICOS",  
a favor de la firme italiana AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI  
ACNA S.p.A., domiciliada en MILAN (Italia) via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para teñir directamente material sintético obtenido polimerizando hidrocarburos tales como el propileno y el etileno y que puede trabajarse para obtener fibras textiles, películas o artículos.

5.

Otro objeto de este invento son colorantes adecuados para teñir materiales poliolefínicos de acuerdo con el procedimiento antes mencionado.

10.

Era prácticamente imposible hasta ahora obtener una tinción satisfactoria de los artículos hechos con polímeros hidrocarburos tales como el polietileno y el polipropileno,



257387

pues su estructura particular a base de átomos de carbono e hidrógeno únicamente, con los que quedan libres de átomos o radicales polares o reactivos, no es apta para establecer enlaces de naturaleza fisicoquímica con los diversos tintes

5. conocidos en la literatura.

Al mismo tiempo, el empleo de colorantes plastosolubles que en condiciones particulares pueden "disolverse" en materiales que no contienen grupos reactivos, tales como por ejemplo el polietileno y el polipropileno, no había dado resultados interesantes ya que las soluciones obtenidas carecían de fijeza o tenían fijeza muy escasa.

10.

Ahora hemos descubierto, sorprendentemente, que ciertos colorantes azoicos son particularmente adecuados para teñir directamente materiales de polietileno o polipropileno, por simple aplicación a temperatura de ebullición del baño tintóreo; este resultado es muy sorprendente porque los colorantes en cuestión tienen una molécula substancialmente mayor que la de los colorantes plastosolubles antes mencionados, ya que los colorantes del invento son por lo menos derivados bis-

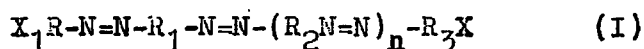
15.

azoicos mientras que en general los colorantes azoicos plastosolubles son derivados mono-azoicos.

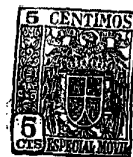
20.

Este invento proporciona un procedimiento para teñir directamente materiales sintéticos obtenidos polimerizando hidrocarburos insaturados tales como el etileno y el propileno, procedimiento que se caracteriza por el hecho de que se emplean colorantes azoicos que tienen la fórmula general siguiente:

25.



en la cual R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son anillos aromáticos, de preferencia anillos bencénicos, preferentemente substituídos con gru-



257387

pos alquilo, y/o átomos de halógeno, trifluorometilo, cicloalquilo, oxialquilo, ésteres o grupos nitrocarboxílicos, carboxílicos o amídicos, y/o se hallan parcialmente hidrogenados para formar anillos policíclicos, mientras  $n$  es cero o 1;

5. X es un grupo hidroxilo o amino o un grupo amino substituído monoalquílicamente o dialquílicamente o grupos oxialquilo, cianoalquilo, alcoxialquilo, arilo o aralquilo;

$X_1$  es H o X.

10. Las propiedades tintóreas de los colorantes bis-azoicos o tris-azoicos antes mencionados son sorprendentes ya que los colorantes mono-azoicos dotados de estructura similar presentan un comportamiento tintóreo muy diferente respecto a tales fibras y aún cuando al principio parezcan teñir las fibras, dicho comportamiento es ilusorio ya que los colores no tienen siquiera la menor fijeza frente al tratamiento húmedo y la fricción.

15. Por el contrario, si el colorante mono-azoico con estructura semejante (que no está fijado en las fibras de polietileno o polipropileno) contiene un grupo amino y se diazoa y copula, formando así un colorante bis-azoico comprendido en la fórmula general antes mencionada, el nuevo colorante así obtenido puede sorprendentemente teñir las mencionadas fibras.

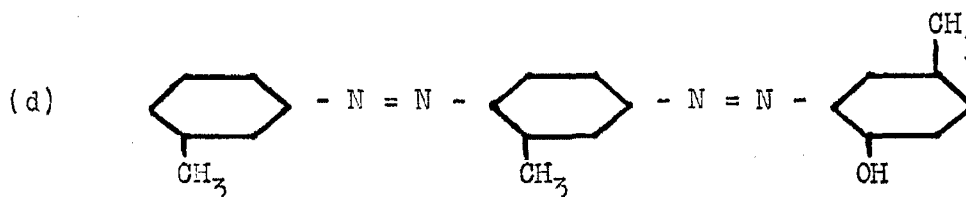
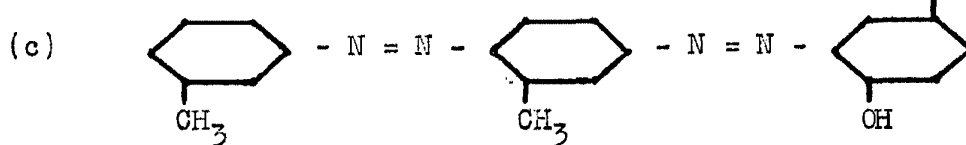
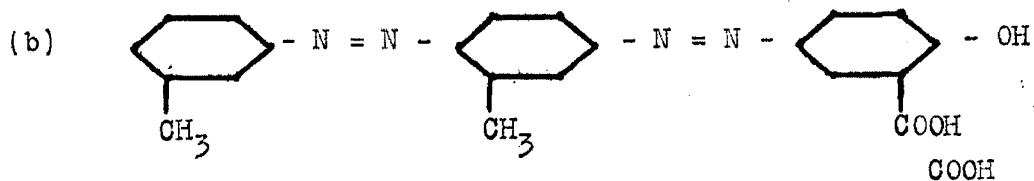
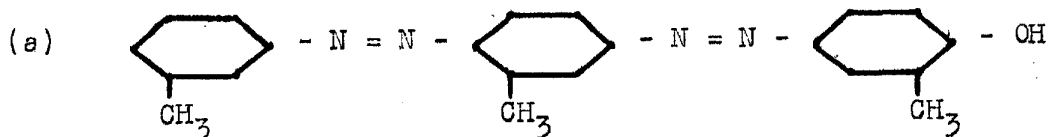
20. Particularmente sorprendente es la posibilidad de introducir grupos carboxílicos libres, ya que es sabido que los colorantes plastosolubles no toleran en sus aplicaciones la presencia de radicales ionizables. En cambio, se ha descubierto que la presencia del grupo COOH puede tener también una influencia muy favorable sobre la afinidad para las fibras polioléfinicas, según la posición en que se introduce, como está demostrado por una comparación entre los colorantes siguientes,

25.  
30.

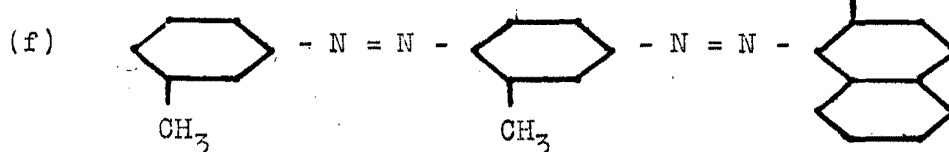
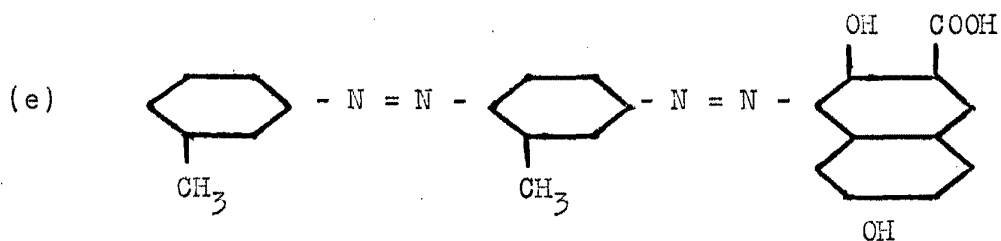
- 4 - 257387



reseñados en orden creciente de afinidad.

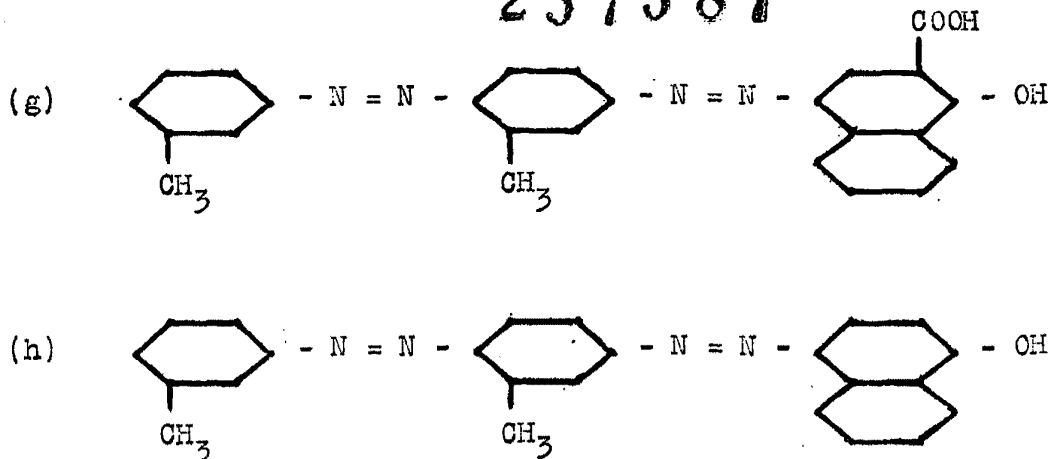


La diferencia de afinidad entre el colorante (b) y el colorante (a) es mucho mayor que la que se ha hallado entre el colorante (c) y el colorante (d). A fin de demostrar todavía más lo que se ha manifestado, pueden mencionarse también los siguientes colorantes:





257387



El colorante (e) apenas colorea las fibras de poli-propileno y, por lo tanto, el carboxilo no es activo en esta fórmula, mientras que los colorantes (f), (g) y (h) tienen buenas características tintóreas con afinidad en orden creciente.

5.

Particularmente interesante son también los colorantes poliazóicos, una molécula de los cuales puede obtenerse por la conocida reacción de glucosa y álcalis sobre dos moléculas de un colorante nitromonoazóico. Estos colorantes poliazóicos, contrariamente a lo que sucede con los colorantes nitro-monoazóicos son capaces de teñir las fibras de polipropileno y polietileno.

10.

Los baños tintóreos pueden prepararse sin emplear productos usados regularmente como agentes esponjantes o vehículo, ya que con los colorantes dotados de la fórmula general (1) la tinción se desarrolla en su ausencia; no obstante, es aconsejable emplear un agente humectante o dispersante normal, a fin de facilitar la aplicación de colorantes escasamente solubles en el baño tintóreo.

15.

20.

Los Ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar este invento.

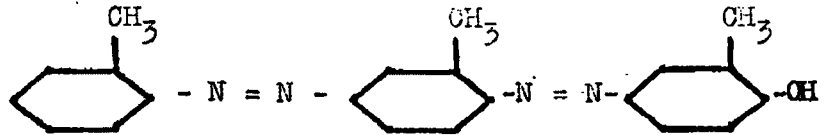
- 6 -

257387



E J E M P L O 1.

10 g de fibra de polipropileno se immergen en 300 cc de un baño tintóreo que contiene 0,5 g del colorante siguiente

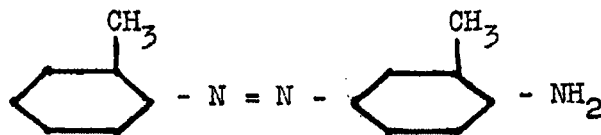


5. adecuadamente dispersado con 0,2 a 1 g de disaftil-metansulfonato sódico y el producto de condensación de óxido de etileno con un alcohol alifático dotado de 12 a 18 átomos de carbono en la molécula.

10. Se mantiene el baño a temperatura de ebullición durante 1 hora; se enjuaga la fibra teñida y se la enjabona en presencia de un medio auxiliar adecuado (por ejemplo, oleil-metil-taurinato sódico u oleato sódico).

La fibra teñida tiene color amarillo dorado y buenas características de fijeza.

El tinte intermedio

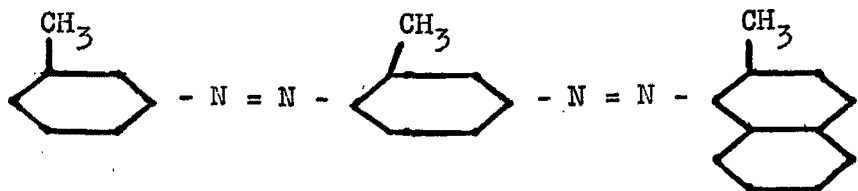


15. sólo colore ligeramente la fibra.

Los mismos resultados se obtienen con una fibra de polietileno.

E J E M P L O 2.

20. 15 g de fibras de polipropileno, en forma de hebra, se immergen en 300 cc de un baño tintóreo que contiene 0,9 g del colorante siguiente:



257387



adecuadamente dispersado como en el Ejemplo 1, o con ayuda de otro dispersante tal como el producto de condensación de óxido de etileno con aceite de ricino.

5. Procediendo como en el Ejemplo 1, la fibra se tiñe con un color rojo escarlata dotado de buena fijeza general.

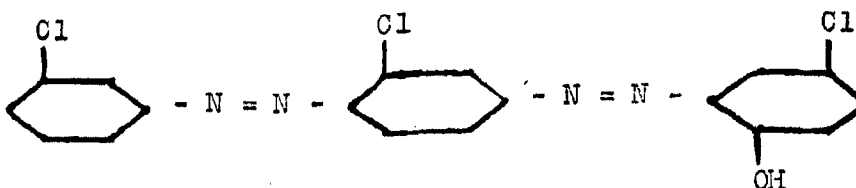
Con una fibra de polietileno se obtienen resultados semejantes.

EJEMPLO 3.

10. 26,6 g de 4-amino-2,3'-dicloro-azobenceno (preparado según Niementowsky: Anz. Akad. Wiss. Krakav, 1902, 413, véase C.1902, II 938) se diazoan como de ordinario en 300 g de agua y 35 g de solución de ácido clorhídrico (gravedad específica 1,17) por adición de una solución de 7 g de nitrito sódico en 20 g de agua.

15. Se mantiene la temperatura a 10-15°C aproximadamente mediante la adición cuidadosa de hielo. Cuando la diazocación está terminada, el compuesto diazo-azoico así obtenido, parcialmente en suspensión, se agrega a una solución de 14 g de p-clorofenol en 200 g de agua y 14 g de solución de hidróxido sódico (36° Be) agregando al mismo tiempo 50 g de acetato sódico.

20. Cuando la copulación se ha terminado, se calienta brevemente la masa a 60°C, se filtra el colorante disazoico precipitado, se le lave con agua hasta neutralidad, y se le seca, obteniéndose así un polvo de color amarillo pardo (punto de fusión, 205°C), dotado de la fórmula siguiente:



- 8 - 257387



Por examen cromatográfico sobre papel (eluyente: porción orgánica de la mezcla butanol: ácido acético:agua = 4:1:5) el colorante da una mancha unitaria de color amarillo rojizo, que vira a violada con hidróxido sódico y permanece inalterada con el ácido clorhídrico.

5.

Este colorante tiñe las fibras de poliolefinas con una tonalidad amarillo de oro; también tiñe las fibras de tereftalato de polietileno y cloruro de polivinilo, mientras que muestra poca afinidad para el acetato de celulosa.

10.

Para teñir el material poliolefínico se adopta el procedimiento siguiente:

10 g de fibra, por ejemplo fibra de polipropileno, se tratan en un baño tintóreo que contiene, en 300 cc, 0,1 g del colorante antes descrito, adecuadamente disperso con 0,2-0,5 g de dinaftilmetandisulfonato sódico o 0,2-0,5 g del producto de condensación del óxido de etileno con un alcohol graso o de otro dispersante escogido entre un número de productos adecuados para emplear en las operaciones tintóreas con colorantes plastosolubles.

15.

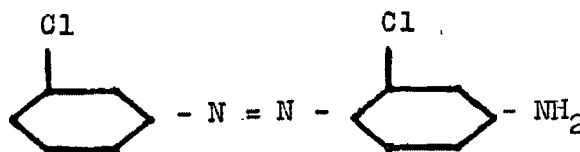
Se calienta el baño al punto de ebullición durante 20 minutos a 1 hora; se enjuaga la fibra teñida y se la enjabona con un jabón u otro detergente adecuado.

20.

Se obtiene una tonalidad amarillo de oro con buenas características de fijeza.

25.

El colorante intermedio (monoazoico)



únicamente colorea ligeramente la fibra y carece de solidez.

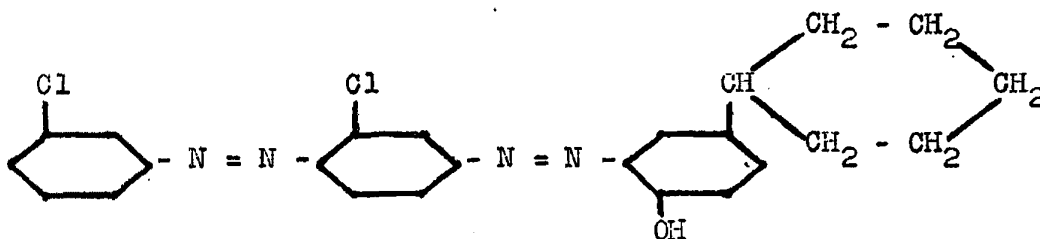


257387

EJEMPLO 4.

26,6 g de 4-amino-2,3'-dicloro-azobenceno se diazoan como se ha descrito en el Ejemplo 3, y el compuesto diazo-azoi-  
co así obtenido se agrega a una solución de 19 g de p-ciclo-  
hexilfenol en una mezcla de 100 g de agua, 50 g de piridina  
y 14 g de solución concentrada de hidróxido sódico (36° Be).

Al final de la copulación, el colorante diazoico obte-  
nido se separa acidificando con una solución de ácido clorhí-  
drico hasta obtener reacción positiva con un indicador de rojo  
congo, filtrando, lavando y secando el precipitado; se obtie-  
ne un polvo pardo con punto de fusión de 115°C y fórmula:



Al examen cromatográfico sobre papel, el colorante da  
una mancha unitaria de ligero color amarillo pálido, que vira  
a violeta con solución de hidróxido sódico y se mantiene inal-  
terada con ácido clorhídrico.

Procediendo como en el Ejemplo 3, se obtienen con este  
colorante tonalidades amarillo de oro en fibras de polipropi-  
leno o polietileno.

EJEMPLO 5.

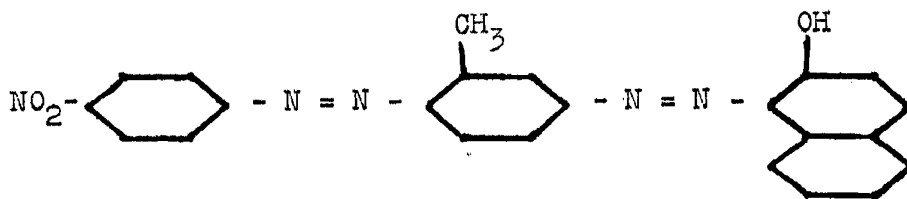
25,6 g de 4-amino-2-metil-4'-nitro-azobenceno (prepara-  
do según Mehner : I.pr. (2) 65 456) se diazoan en 250 g de  
agua, 30 g de dimetilformamida y 40 g de solución de ácido  
clorhídrico (densidad, 1,17) por adición de 7 g de nitrito só-  
dico en 20 g de agua y manteniendo la temperatura a 10-15°C  
aproximadamente mediante la adición cuidadosa de hielo. El com-



257387

puesto diazo-azoico obtenido, parcialmente en suspensión, se agrega a una solución de 15,5 g de betanaftol en 200 g de agua, 15 g de solución de hidróxido sódico (36° Be) y 35 g de solución amónica al 30%.

- 5. La copulación es muy rápida. El colorante disazoico precipitado se filtra, se lave hasta neutralidad y se seca, obteniéndose así un polvo pardo oscuro (temperatura de descomposición: 245°C aproximadamente) con la fórmula:



- 10. El colorante, por cromatografía sobre papel, da una mancha unitaria de color rojo azulado, la cual no varía con los álcalis o los ácidos.

Procediendo como en el Ejemplo 3, se obtienen con este colorante tonalidades rojas en las fibras de polipropileno o polietileno.

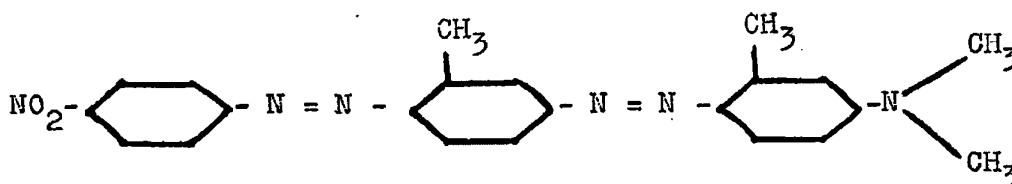
15. EJEMPLO 6.

25,6 g de 4-amino-2-metil-4'-nitroazobenceno se diazoan como en el Ejemplo 5; el compuesto diazo-azoico obtenido se introduce en una solución de 14,5 g de N,N-dimetil-metastoluidina en 200 g de agua y 15 g de solución de ácido clorhídrico; después de añadir el compuesto diazoico, se agrega gradualmente una solución acuosa al 50% de acetato sódico hasta que la masa no presenta ninguna reacción ácida con un indicador de rojo Congo.

- 20. El colorante bisazoico obtenido se filtra, se lava y se seca; consta de un polvo rojo pardusco (punto de fusión 240°C) dotado de la fórmula:



257387

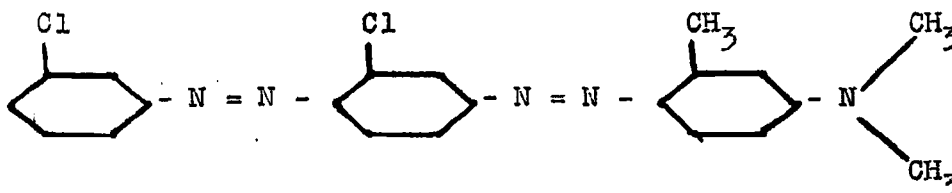


Por cromatografía sobre papel de una mancha rojo unitaria, que vira a violado con ácido clorhídrico y se mantiene inalterada con hidróxido sódico.

5. Procediendo como en el Ejemplo 3, se obtienen con este colorante tonalidades escarlatas en las fibras de polipropileno o polietileno.

E J E M P L O 7.

10. 26,6 g de 4-amino-2,3'-dicloro-azobenceno se diazoan como en el Ejemplo 3; el compuesto diazo-azoico obtenido se copula con una solución de 14,5 g de N,N-dimetilmetatoluidina como se ha descrito en el Ejemplo 4. El colorante bis-azoico obtenido es un polvo rojo perdisco con punto de fusión de 148°C y fórmula:



15. Por cromatografía sobre papel de una mancha rojo violada, que no vira con ácidos ni álcalis.

Procediendo como en el Ejemplo 3, se obtienen con este colorante tonalidades escarlatas sobre fibras de polipropileno y polietileno.

E J E M P L O 8.

20. 19,5 g de 3-amino-4-cloro-trifluorometilbenceno se dispersan en 120 g de solución de ácido clorhídrico y, después de dilución con 150 g de hielo, se diazoan con 7 g de nitrito sódico en 20 g de agua a temperatura de 0°C; el compuesto dia-



-12-

257387

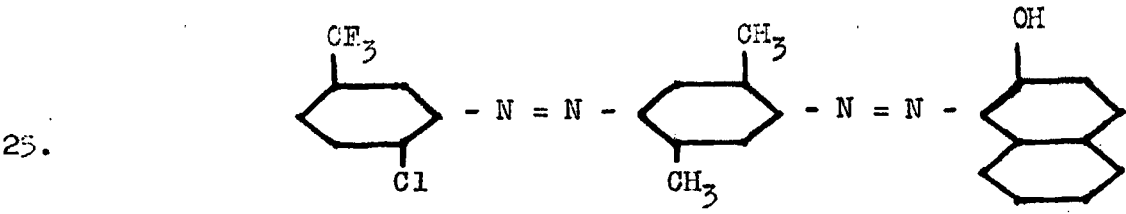
zoico así obtenido se agrega a una solución de 13 g de 2,5-dimetil anilina en 150 g de agua y 15 g de solución de ácido clorhídrico; luego se añade una solución de acetato sódico hasta que un indicador de rojo Congo de reacción negativa.

- 5. El producto anaranjado que se obtiene (triazeno) se filtra, se lava, se suspende en 600 g de metanol y se trata al reflujo hasta que está completamente disuelto; se añaden 3 g de solución de ácido clorhídrico y se mantiene el todo durante 1 hora a punto de ebullición y luego se diluye con agua;
- 10. el colorante amino-azoico, precipitado en forma de cristales rojos, se filtra, se lava y se seca.

16,3 g de 4-amino-2,5-dimetil-2'-cloro-5-trifluorometil-azobenceno así obtenido, se diszoan en 250 g de agua, en presencia de 30 g de dimetilformamida y 15 g de solución de ácido clorhídrico, a temperatura de 15°C aproximadamente, con 3,5 g de nitrito sódico disueltos en 10 g de agua.

- 15. El compuesto diazo-azoico obtenido se agrega a una solución de 8 g de beta-naftol en 100 g de agua, 7 g de hidróxido sódico y 18 g de solución amónica al 30%.

- 20. Al final de la copulación, el colorante diazoico pardusco así obtenido (punto de fusión, 245°C) se filtra, se lava y se seca.



Por cromatografía se observa una mancha unitaria rojiza, que permanece inalterada con los ácidos y los álcalis.

- 30. Procediendo como en el Ejemplo 3, se obtienen con este colorante tonalidades ligeramente rojas sobre fibras de polipropileno o polietileno.

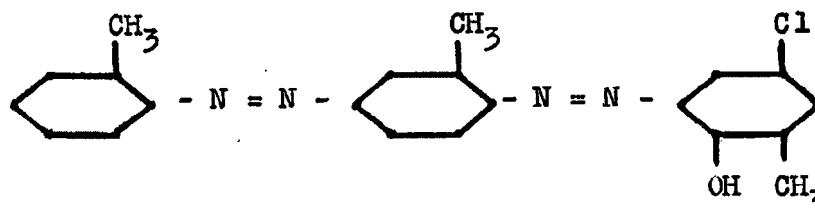


257387

EJEMPLO 9.

5. 22,5 g. de 4-amino-3,2'-dimetil-azobenceno se diazoan de la manera convencional; el compuesto diazo-azoico así obtenido en solución se agrega a una solución de 15 g de 2-metil-4-cloro-fenol en 200 g de agua y 14 g de solución de hidróxido sódico (36° Be), añadiendo también al mismo tiempo 50 g de acetato sódico.

10. Cuando la copulación está terminada, se aísla el colorante bisazoico como en el Ejemplo 3, obteniéndose así un polvo oscuro de color amarillo pardusco (punto de fusión 235°C) con la fórmula:



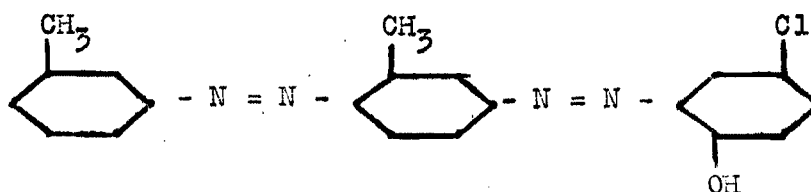
Por cromatografía sobre papel, da una mancha unitaria de color amarillo oscuro, que vira a rojo violado con los álcalis y permanece inalterada con los ácidos.

15. Procediendo como en el Ejemplo 3, se obtienen con este colorante tonalidades amarillo de oro en las fibras de polipropileno o polietileno.

EJEMPLO 10.

20. 22,5 g de 4-amino-2,3'-dimetilazobenceno se diazoan como de ordinario y se copula el compuesto diazo-azoico en solución como en el Ejemplo 9, pero empleando 14 g de 4-clorofenol en lugar de 2-metil-4-clorofenol.

El colorante obtenido, de fórmula:



14- 257387



es un polvo pardo oscuro (punto de fusión, 160°C); por cromatografía sobre papel da una mancha unitaria amarilla que vira a rojo con los álcalis y permanece inalterada con los ácidos.

Procediendo como en el Ejemplo 3, se obtienen con este colorante tonalidades amarillo de oro en las fibras de polipropileno o polietileno.

5.

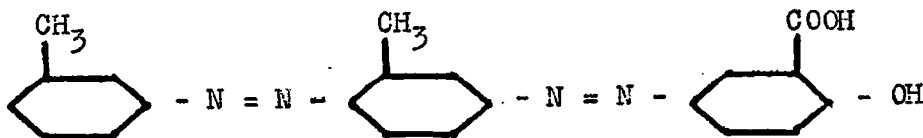
EJEMPLO 11.

22,5 g de 4-amino-2,3'-dimetilazobenceno se diazoan de la manera convencional; el compuesto diazo-azoico se agrega a una solución de 15 g de ácido 2-hidroxi-benzoico en 200 g de agua y 28 g de solución de hidróxido sódico, añadiendo también 50 g de acetato sódico.

10.

El colorante bis-azoico así formado se filtra, se lava y se seca; consta de un polvo amarillo pardusco (punto de fusión, 80°C) dotado de la fórmula siguiente:

15.



Por cromatografía sobre papel da una mancha amarilla unitaria, que vira a violeta pardusca tanto con los ácidos como con los álcalis.

Procediendo como en el Ejemplo 3, se obtienen con este colorante tonalidades amarillas en las fibras de polipropileno o polietileno.

20.

EJEMPLO 12.

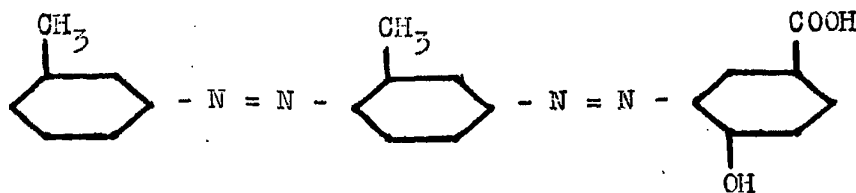
22,5 g de 4-amino-3,2'-dimetil-azobenceno se diazoan como de ordinario; el compuesto diazo-azoico se copula, en la forma descrita en el Ejemplo 11, con ácido 4-hidroxibenzoico en lugar de ácido 2-hidroxi-benzoico. El colorante bis-azoico obtenido en forma de polvo pardo (punto de fusión, 75°C)

25.



257387

tiene la fórmula:

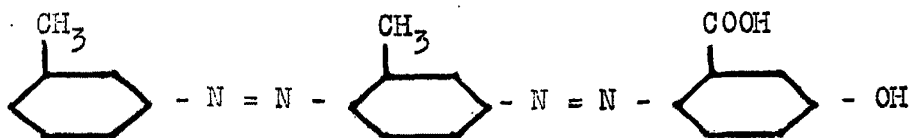


Por cromatografía sobre papel, da una mancha amarilla unitaria que vira a rojo con los álcalis, y a pardusco con el ácido clorhídrico.

5. Procediendo como en el Ejemplo 3, se obtienen con este colorante tonalidades amarillas en las fibras de polipropileno o polietileno.

EJEMPLO 13.

10. Procediendo como en los Ejemplos 11 y 12, pero empleando como agente de copulsión ácido 3-hidroxi-benzoico, se obtiene un colorante de fórmula:



Se obtiene un colorante bis-azoico en forma de polvo pardo (punto de descomposición, 222°C).

15. Por cromatografía sobre papel, da una mancha amarilla unitaria, que vira a roja con los alcalis cáusticos y a pardusca con el ácido clorhídrico.

Procediendo como en el Ejemplo 3, se obtienen con este colorante tonalidades amarillas en las fibras de polipropileno y polietileno.

20. EJEMPLO 14.

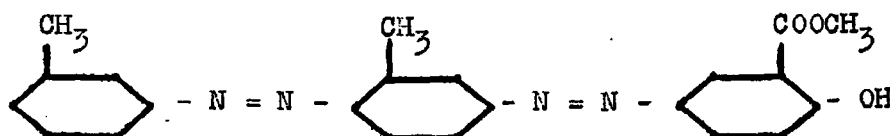
22,5 g de 4-amino-3,2'-dimetil-azobenceno se diazosa como de ordinario; el compuesto diazo-azoico se agrega a una



257387

solución de 16 g de éster metílico del ácido 2-hidroxi-benzoico en 200 g de agua y 14 g de solución de hidróxido sódico, añadiendo también 50 g de acetato sódico.

5. El colorante bis-azoico así obtenido se filtra, se lava y se seca; consta de un polvo amarillo pardusco (punto de fusión: descomposición a 115°C) dotado de la fórmula:



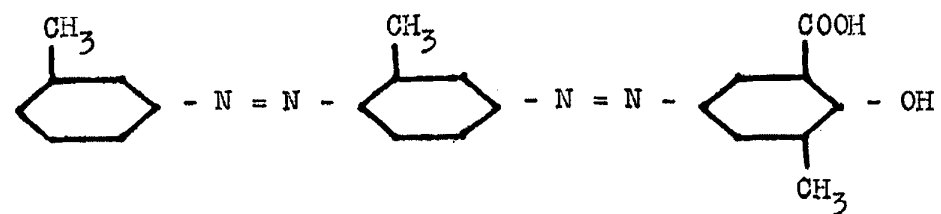
el cual presente, por cromatografía sobre papel, una mancha unitaria amarilla que vira a rojo pardusco con los álcalis y permanece inalterada con los ácidos.

10. Procediendo como en el Ejemplo 3, se originan con este colorante tonalidades amarillas en las fibras de polipropileno y polietileno.

EJEMPLO 15.

15. Este colorante se obtiene procediendo como en los Ejemplos 11, 12 y 13, pero empleando 16,5 g de ácido cresotínico como agente de copulación.

El colorante bis-azoico así obtenido, dotado de la fórmula:



consta de un polvo pardo (punto de fusión, 160°C).

20. Por cromatografía sobre papel, presente una mancha amarilla unitaria, que vira a violado pardusco con los ácidos o los álcalis.

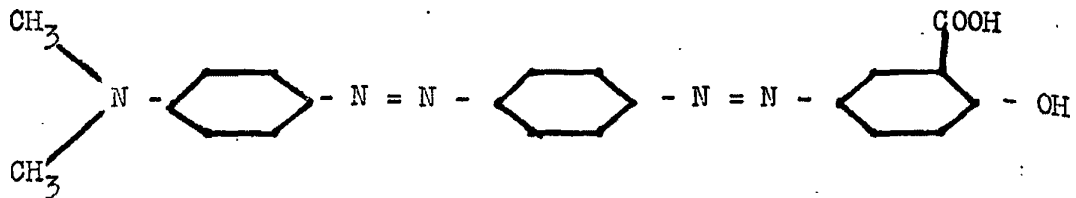


Procediendo como en el Ejemplo 3, se obtienen con este colorante tonalidades amarillas en las fibras de polipropileno y polietileno.

EJEMPLO 16.

5. 24 g de 4-amino-4'-N,N-dimetil-amino-azobenceno se diazoan de manera convencional y el compuesto diazo-azoico así obtenido se agrega a una solución de 15 g de ácido 2-hidroxi-benzoico en 200 g de agua y 40 g de solución amónica al 30%.

10. El colorante bis-azoico así obtenido, dotado de la fórmula:



después de filtración, lavado y secado consta de un polvo par- do (punto de fusión: descomposición a 215°C).

15. Por cromatografía sobre papel presenta una mancha anaranjada rojiza, que vira a violeta con los ácidos y a un violeto ligeramente más intenso con los álcalis.

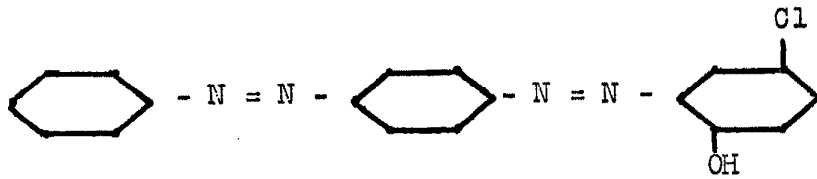
Procediendo como en el Ejemplo 3, se obtienen con es- te colorante tonalidades de color salmón sobre las fibras de polipropileno y polietileno.

EJEMPLO 17.

20. 19,7 g de 4-amino-azobenceno se diazoan de manera convencional y el compuesto diazo-azoico obtenido se agrega a una solución de 14 g de 4-clorofenol, procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 3.

25. El colorante bisazoico así obtenido, que tiene la fórmula:

-18- 257387



consta de un polvo amarillo pardusco (punto de fusión, 174°C), que por cromatografía presenta una mancha amarilla unitaria, la cual vira al rojo con los álcalis y permanece inalterada con los ácidos.

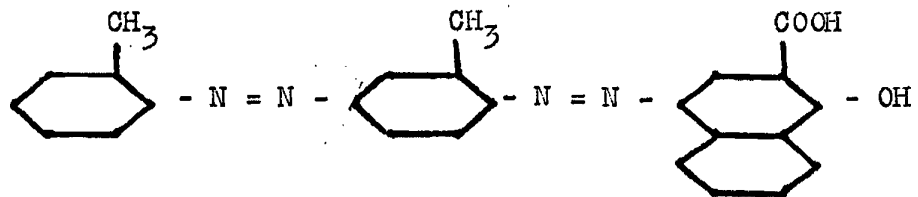
5. Procediendo según el Ejemplo 3, se obtienen con este colorante tonalidades amarillo de oro en las fibras de polipropileno y polietileno.

E J E M P L O 18.

10. 22,5 g de 4-amino-3,2'-dimetil-azobenceno se diazoan como de ordinario, el compuesto diazo-azoico se agrega a una solución de ácido alfa-hidroxi-2-naftoico (20 g) en 200 g de agua y 28 g de solución de hidróxido sódico, añadiendo además 35 g de una solución amónica al 30%.

15. Se forma un colorante bis-azoico que se filtra, se lava y se seca.

Este colorante consta de un polvo pardo oscuro (punto de fusión: descomposición a 174°C). Su fórmula es la siguiente:



20. Por cromatografía muestra una mancha rojiza unitaria que vira al azul con los álcalis y permanece inalterable con los ácidos.

Procediendo de acuerdo con el Ejemplo 3, se producen con este colorante tonalidades rojovioladas en las fibras de polipropileno y polietileno.



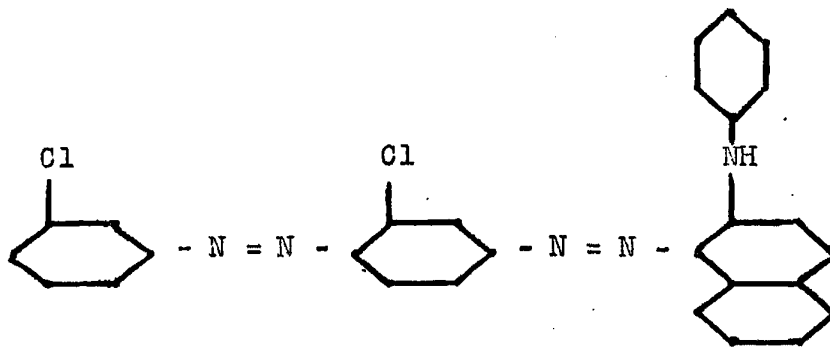
257387

EJEMPLO 19.

26,6 g de 4-amino-2,3'-dicloro-azobenceno se diazoan como se ha descrito en el Ejemplo 3, y el compuesto diazo-azoico así obtenido se agrega a una solución de 24 g de (N-fenil)-2-naftilemino en 100 g de agua con 100 de dimetilformamida y 15 g de solución de ácido clorhídrico; seguidamente se instala en la masa una solución acuosa al 50% de acetato sódico, hasta que la reacción con rojo Congo sea negativa.

El colorante bis-azoico así formado se filtra, se lava hasta neutralidad y se seca, con lo que se obtiene un polvo oscuro (punto de fusión, 146°C).

Este colorante, dotado de la fórmula:



15. presenta por cromatografía una mancha violeta unitaria, la cual se mantiene inalterada tanto con los ácidos como con los álcalis.

Procediendo como en el Ejemplo 3, las fibras de polipropileno y polietileno pueden teñirse con este colorante con una intensa tonalidad rojoviolada.

EJEMPLO 20.

20. 24,2 g de 4-amino-4'-nitroazobenceno se diazoan de manera convencional y el compuesto diazo-azoico obtenido se agrega a una solución de 18 g de N,N-diethyl-3-amino-fenol en 250 g de agua y 15 g de solución de ácido clorhídrico; luego

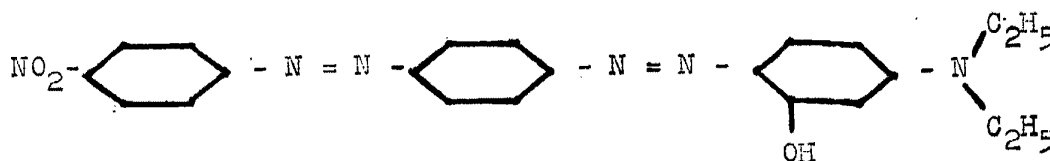
257387



se instila en la masa una solución acuosa al 50% de acetato sódico hasta que la reacción con rojo Congo es negativa.

El colorante bis-azoico obtenido se filtra, se lava hasta neutralidad y por último se seca, con lo que se obtiene un polvo oscuro (punto de fusión, 254°C) dotado de la fórmula:

5.



Por cromatografía, se observa una mancha rojo anaranjada, que vira a violada con los álcalis y a rojo violada con los ácidos.

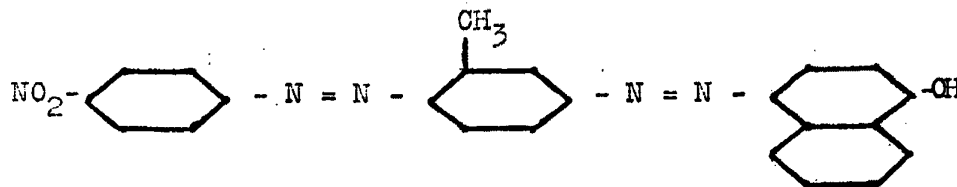
10. Procediendo conforme al Ejemplo 3, pueden teñirse las fibras de poliolefinas con tonalidad lila.

Empleando N,N-dimetil-3-aminofenol en lugar de N,N-dietil-3-aminofenol, se obtienen los mismos resultados (el colorante tiene un punto de fusión superior a 400°C).

#### EJEMPLO 21.

15. 25,6 g de 4-amino-2-metil-4'-nitro-azobenceno se diazoan como en el Ejemplo 5 y se copulan de la misma manera, pero empleando 1-naftol en lugar de 2-naftol.

El colorante obtenido, dotado de la fórmula:



tiene un punto de fusión de 245°C (con descomposición).

20. Por cromatografía se observa una mancha rojo violada que vira al azul con los álcalis y permanece inalterada



257387

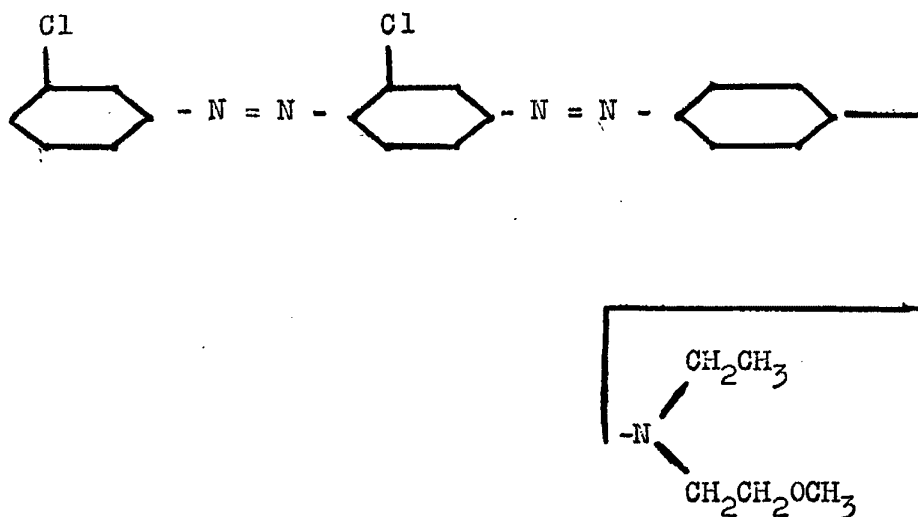
con los ácidos.

Procediendo según el Ejemplo 3, pueden teñirse con una tonalidad roja las fibras de poliolefinas.

EJEMPLO 22.

5. 26,6 g de 4-amino-3,3'-dicloro-amino-azobenceno se diazoan como se ha descrito en el Ejemplo 3, y el compuesto diazo-azoico así obtenido se copula como en el Ejemplo 7, pero empleando 16 g de N-etil-N-metoxi-etilamina en lugar de N,N-dimetil-metatoluidina.

10. Se obtiene un colorante bis-azoico dotado de la fórmula:



en forma de un polvo oscuro con punto de fusión de 98°C.

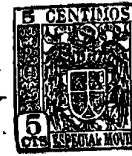
Por cromatografía, este colorante presenta una mancha unitaria anaranjedorrojiza, que vira al violado con los ácidos y se mantiene inalterada con los alcalis.

15.

Procediendo como en el Ejemplo 3, pueden producirse sobre las fibras de poliolefinas tonalidades de un anaranjado claro.

EJEMPLO 23.

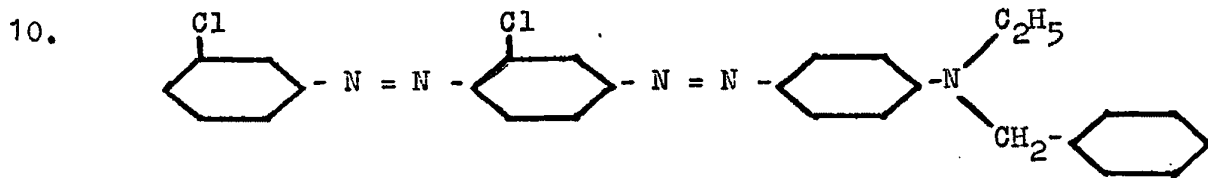
20. 26,6 g de 4-amino-2,3'-dicloroaminobenceno se diazoan como se ha descrito en el Ejemplo 3.



22-257387

El compuesto diazo-azoico obtenido se agrega a una solución de 23 g de N-etil-N-bencil-anilina en 100 g de agua, 100 g de dimetilformamida y 14 g de solución de ácido clorhídrico.

5. Se instila lentamente en la masa una solución acuosa al 50% de acetato sódico. El colorante bis-azoico así obtenido se filtra, se lava y se seca. Consta de un polvo rojo pardusco (punto de fusión, 144°C), dotado de la fórmula:



Por cromatografía, presenta una mancha anaranjada unitaria, que no cambia con los álcalis y cambia ligeramente con los ácidos.

15. Procediendo como en el Ejemplo 3, pueden producirse sobre las fibras de poliolefinas tonalidades anaranjadas.

EJEMPLO 24.

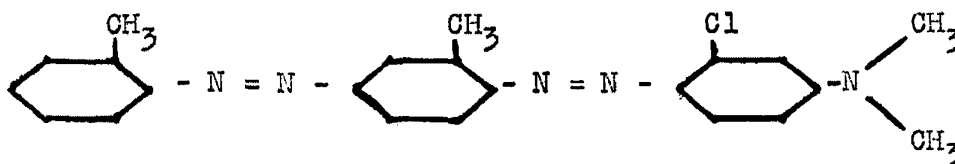
20. 22,5 g de 4-amino-3,2'-dimetil-azobenceno se diazoan de manera convencional; el compuesto diazo-azoico se agrega a una solución de N,N-dimetil-3-cloro-anilina (17 g) disuelta en 250 g de agua y 15 g de solución de ácido clorhídrico.

Manteniendo la temperatura por debajo de 10°C, se agrega una solución acuosa al 50% de acetato sódico en un período de varias horas, hasta que la reacción con rojo Congo es negativa.

25. El colorante bis-azoico obtenido, separado como de costumbre, consta de un polvo pardo (punto de fusión, 138°C) que tiene la fórmula:



257387



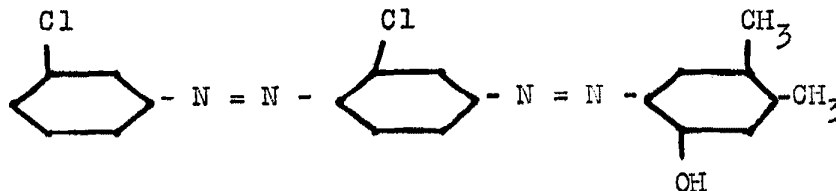
Por cromatografía, presenta una mancha unitaria alargada de color anaranjado, que permanece inalterada con los álcalis y vira al violado con los ácidos.

5. Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 3, pueden producirse en las fibras poliolefínicas, con este colorante, tonalidades de un anaranjado claro.

EJEMPLO 25.

10. 26,6 g de 4-amino-2,3'-dicloro-amino-azobenceno se diazoan como se ha descrito en el Ejemplo 3, el compuesto diazo-azoico así obtenido se agrega a una solución de 13 g de 3,4-xilenol (1-hidroxí-3,4-dimetil-benceno) en 250 g de agua y 14 g de una solución de hidróxido sódico (36° Be) y agregando también 50 g de acetato sódico.

15. El colorante bis-azoico así formado se separa calentando a 60°C, se filtra, se lava hasta neutralidad y por último se seca. Conste de un polvo amarillo oscuro (punto de fusión, 178°C) que tiene la fórmula:



20. Por cromatografía presenta una mancha amarillo rojiza que vira al rojo con solución alcalina y permanece inalterada con los ácidos.

Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 3, con este colorante pueden producirse en las fibras de poliolefí-

24-

257387

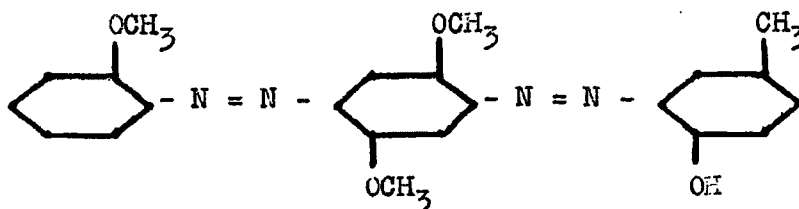


nas tonalidades que tiran a amarillorrojizo.

EJEMPLO 26.

5. 12,3 g de 1-amino-2-metoxi-benceno se diazoan y se copulan con una solución de 1-amino-2,5-dimetoxi-azobenceno (15,5 g) como de ordinario (por ejemplo, en la forma descrita en la memoria de la Patente Británica No. 776 268); el colorante amino-azoico obtenido se filtra, se lava y se dispersa en 300 g de agua y 30 g de solución de ácido clorhídrico; a continuación se le diazoa con una solución de 7 g de nitrito sódico en 30 g de agua (a 10°C aproximadamente), se filtra la solución del compuesto diazo-azoico y se la copula con una solución de 12 g de 4-metilfenol en 200 g de agua y 14 g de solución de hidróxido sódico (36° Be), mientras se instilan al mismo tiempo 30 g de solución amónica al 30%.

10. El colorante bis-azoico obtenido se filtra, se lava hasta neutralidad y se seca. Este colorante consta de un polvo muy oscuro (punto de fusión, 164°C) que tiene la fórmula:



20. Por cromatografía se observa una mancha roja unitaria que vira al azulado con los álcalis y también, pero más lentamente, con los ácidos.

Procediendo como en el Ejemplo 3, pueden producirse con este colorante en las fibras poliolefínicas tonalidades salmón.

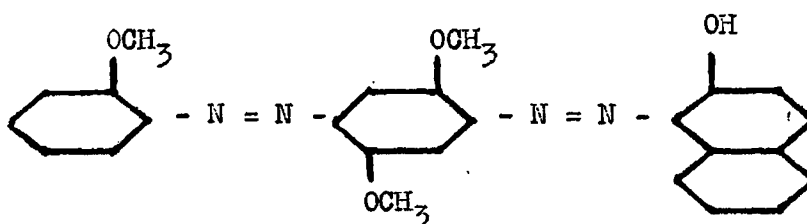
EJEMPLO 27.

25. Este colorante se obtiene procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 25, pero empleando 15,5 g de beta-naftol en lugar de p-metilfenol.



257387

El colorante obtenido, que presente la fórmula:



es un polvo azulado (punto de fusión, 250°C con descomposición); por cromatografía se observe una mancha violada unitaria que permanece inalterada con los álcalis (vira lenta y ligeramente con los ácidos).

5.

Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 3, pueden obtenerse con este colorante tonalidades violadoazuladas de moderada intensidad en las fibras poliolefínicas.

#### EJEMPLO 28.

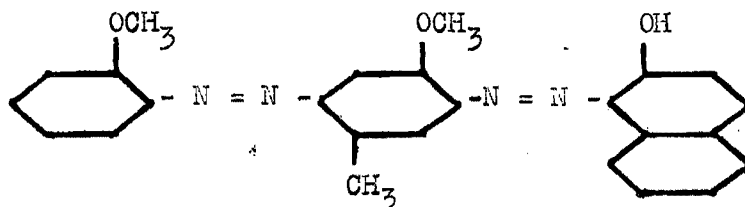
10.

12,3 g de 1-amino-2-metoxi-benceno se diazoan y copulan con una solución de 1-amino-2-metoxi-5-metil-benceno (13,5 g) como de ordinario (por ejemplo, en la forma descrita en la Memoria de Patente Británica No. 776 263). El colorante amino-

15.

azoico así obtenido se diazoa como se describe en la mencionada Memoria y se copula con beta-naftol como se describe en el Ejemplo precedente.

Se obtiene un colorante compuesto por un polvo azulado (punto de fusión, 254°C) y que tiene la fórmula siguiente:



20.

Por cromatografía, se obtiene una mancha violada unitaria, que no vira con los ácidos ni con los álcalis.

Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 3, pue-



- 26 - 257387

den obtenerse con este colorante, en las fibras poliolefínicas, tonalidades violadas, más rojas que las obtenidas con el colorante del Ejemplo 26.

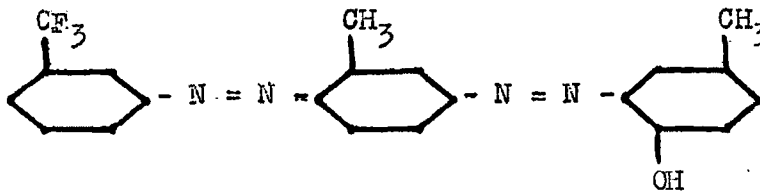
E J E M P L O 29.

5. 16,1 g de m-trifluoruro-metil-anilina se diazoan como de ordinario y se copulan con una solución de 25 g de la sal sódica del ácido omega-metansulfónico de 3-metilanilina disuelta en 300 g de agua en presencia de 50 g de acetato sódico a temperatura inferior a 10°C.
10. El colorante mono-azoico así obtenido se filtra, se lava y se suspende en 250 g de etanol y 20 g de solución de hidróxido sódico (36° Be) y luego se calienta hasta el punto de ebullición durante 1 hora; a continuación se enfría, se diluye con agua y 4-amino-2-metil-3'-trifluoruro-metilazobenceno, se filtra y se recristaliza en alcohol (punto de fusión 114-115°C).
15. 27,9 g del compuesto amino-azoico cristalizado se diazoan en 400 g de agua y 35 g de solución de ácido clorhídrico mediante la adición de 7 g de nitrito sódico disueltos en 20 g de agua y manteniendo la temperatura por debajo de 10°C.
20. El compuesto diazo-azoico así obtenido se copula con una solución de 12 g de 4-metilfenol disueltos en 200 g de agua y 14 g de solución de hidróxido sódico, mientras se agregan también 50 g de acetato sódico y se mantiene la temperatura a 10°C aproximadamente.
25. Cuando la copulación está terminada, se calienta brevemente la masa a 60°C, se separa por filtración el colorante diazoico precipitado, se lava con agua fría hasta que está neutral y por último se le seca, con lo que se obtiene el colorante en forma de un polvo perdo (punto de fusión, 170°C)
- 30.



257387

correspondiente a la fórmula:



Por cromatografía sobre papel el colorante da una mancha amarilla unitaria que vira al rojo con los álcalis y se mantiene inalterada con los ácidos.

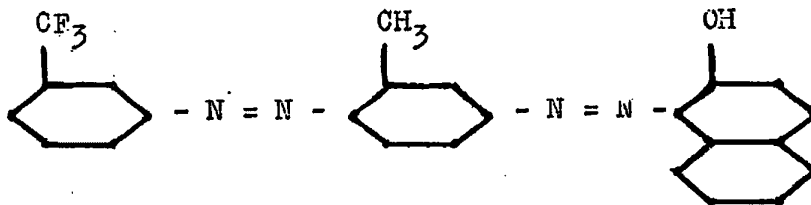
5. Procediendo como en el Ejemplo 3, pueden obtenerse en las fibras poliolefínicas tonalidades de un amarillo de oro.

EJEMPLO 30.

27,9 g de 4-amino-2-metil-3'-trifluoruro-metilazobenceno se diazoan como en el Ejemplo 29.

10. El compuesto diazo-azoico así obtenido se copula con una solución de 15,5 g de beta-naftol, tal como se ha descrito en el Ejemplo 6.

El colorante bis-azoico obtenido, que tiene la fórmula:



15. se separa por filtración, se lava y se seca, con lo que se obtiene un polvo rojo oscuro (punto de fusión, 201°C).

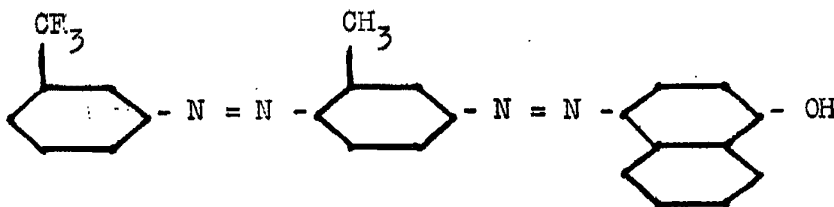
Por cromatografía se observa una mancha roja unitaria que permanece inalterada con los ácidos y los álcalis.

20. Procediendo como en el Ejemplo 3, pueden obtenerse tonalidades rojas en los materiales de polipropileno y polietileno.



25- 257387

Si el beta-naftol se substituye por la misma cantidad de alfa-naftol, se obtiene un colorante que presenta la fórmula:



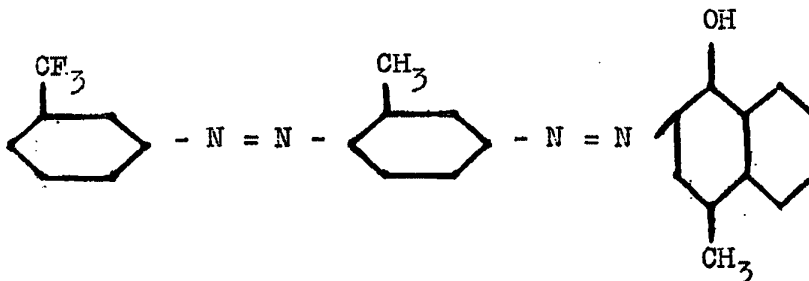
(punto de fusión, 212°C), el cual aparece por cromatografía como una mancha rojoviolada que vira al azul con los álcalis y se mantiene inalterada con los ácidos.

5.

Procediendo como en el Ejemplo 3, puede teñirse con una tonalidad moderadamente rojoviolada un material poliolefínico.

10.

Por otra parte, copulando en 17,5 g de 1-metil-4-naftol, puede obtenerse en las mismas condiciones el colorante siguiente:



(punto de fusión, 215°C), el cual, por cromatografía, forma una mancha roja, más violada que la del colorante del alfa-naftol, con las mismas reacciones cromáticas, procediendo según el Ejemplo 3, permite teñir las fibras poliolefínicas con una tonalidad rojoviolada.

15.

E J E M P L O 31.

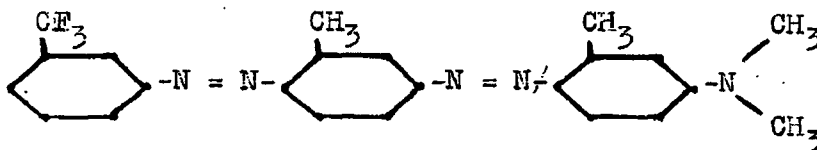
20.

27,9 g de 4-amino-2-metil-3'-trifluoruro-metil-azobenceno se diazoan como en el Ejemplo 28 y el compuesto diazo-azoico obtenido se copula con una solución de 14,5 g de N,N-dimetil-meta-toluidina, procediendo como en el Ejemplo 6.

257387



El colorante bis-azoico obtenido, que tiene la fórmula:



es un polvo rojo oscuro (punto de fusión, 121°C).

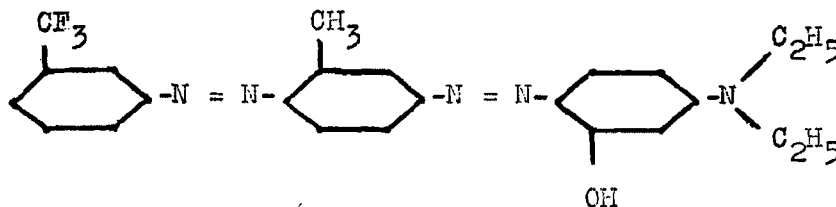
For cromatografía presenta una mancha roja unitaria, que vira al violado con los ácidos y permanece inalterada con los álcalis.

5.

Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 3, es posible teñir fibras poliolefínicas con tonalidades anaranjadas.

Si la N,N-dimetil-meta-toluidina se sustituye por 18 g de N,N-diethyl-meta-aminofenol, procediendo en las mismas condiciones, se obtiene un colorante de la fórmula:

10.



(punto de fusión, 145°C) que, por cromatografía, da una mancha esmeralda unitaria, la cual vira al violado tanto con los álcalis como con los ácidos. Procediendo como en el Ejemplo 3, este colorante permite teñir las fibras poliolefínicas con tonalidades esmeraldas.

15.

E J E M P L O 32.

22,5 g de 4-amino-2,3'-dimetil-azobenceno se diazoan de manera convencional y el compuesto disazo-azoico obtenido se agrega a una solución de 20 g de clorhidrato de 3-amino-acetanilida en 200 g de agua. A continuación, se agrega, a

20.

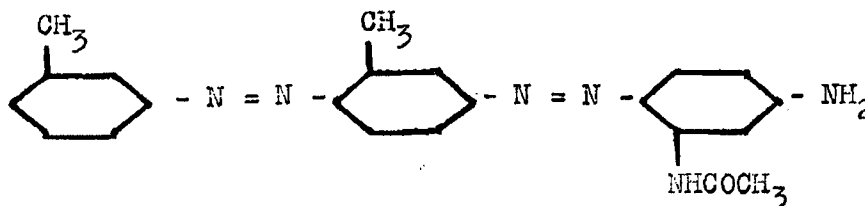
-30- 257387



unos 10°C, una solución al 50% de acetato sódico hasta que la reacción con rojo Congo es negativa.

Se forma un colorante bis-azoico, que se filtra, se lava y se seca. Este colorante consta de un polvo rojo oscuro (punto de fusión, 169°C), y su fórmula es:

5.



Por cromatografía se observa una mancha unitaria rojo-amarillenta, que vira al violado con los ácidos y permanece casi inalterada con los álcalis.

Con este colorante las fibras poliolefínicas pueden teñirse con tonalidades salmón.

10.

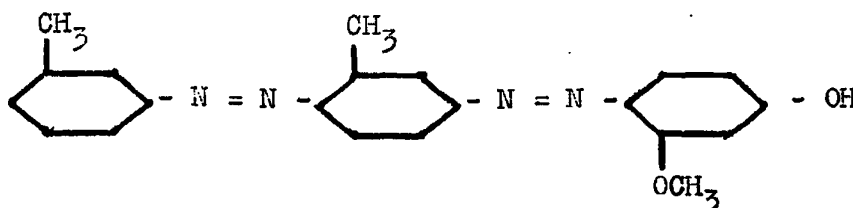
EJEMPLO 33.

22,5 g de 4-amino-2,3'-dimetil-azobenceno se diazoan de manera convencional y el compuesto diazo-azoico obtenido se agrega a una solución de 13,5 g de meta-metoxifenol en 200 g de agua y 14 g de solución concentrada de hidróxido sódico, añadiendo al mismo tiempo 50 g de acetato sódico.

15.

Cuando la copulación está terminada, se aisla por filtración el colorante diazoico obtenido; se le lava hasta neutralidad y por último se le seca; el colorante se obtiene en forma de un polvo pardo (punto de fusión, 117°C) correspondiente a la fórmula:

20.





257387

Por cromatografía presenta una mancha anaranjada que vira al violado con los álcalis y a una tonalidad más oscura con los ácidos.

Permite teñir las fibras poliolfínicas con un color que tira al amarillorrojizo.

5.

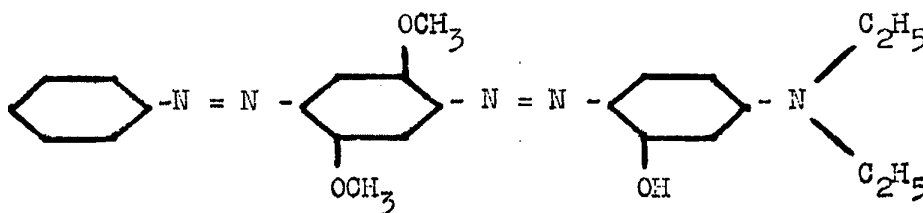
EJEMPLO 34.

29,6 g de 4-amino-2,5-dimetoxi-azobenceno se diazoan como de ordinario y la solución del compuesto diazo-azoico se agrega a una solución de 16 g de N,N-diethyl-meta-aminofenol en 250 g de agua y 15 g de solución concentrada de ácido clorhídrico; inmediatamente después de la adición del compuesto diazo-azoico, se añade gradualmente una solución acuosa al 50% de acetato sódico hasta que la reacción con rojo Congo es negativa.

10.

15.

El colorante bis-azoico así obtenido se separa por filtración, se lava y se seca, con lo que se obtiene un polvo rojo oscuro bronceado (punto de fusión, 145°C). Este colorante tiene la fórmula:



Por cromatografía se observa una mancha unitaria rojoviolada que vira a un violado ligeramente más oscuro con los ácidos y los álcalis.

20.

Este colorante permite teñir las fibras poliolfínicas con un tono bordeaux (Burdeos).

EJEMPLO 35.

29,6 g de 4-amino-2,5-dimetoxi-azobenceno se diazoan de manera convencional y la solución del colorante diazo-azoico

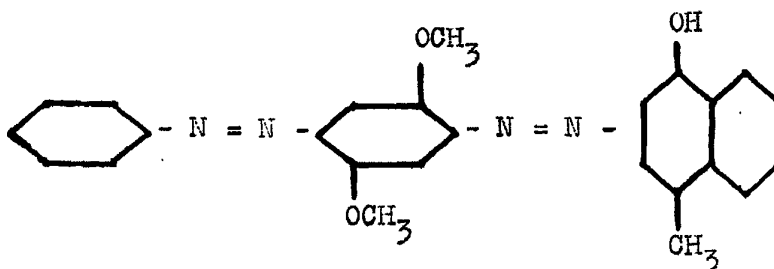
25.



- 32 - 451001

se agrega (a temperatura inferior a 5°C) a una solución de 17,5 g de 1-metil-4-naftol, procediendo como en el Ejemplo 30.

El colorante bis-azoico obtenido, que tiene la fórmula:



es un polvo oscuro bronceado (punto de fusión, 213°C).

5. Por cromatografía se observa una mancha violada unitaria que vira ligeramente al azul con los álcalis y los ácidos.

Con este colorante, procediendo como en el Ejemplo 3, se producen tonalidades violadas en los materiales poliolefínicos.

10.

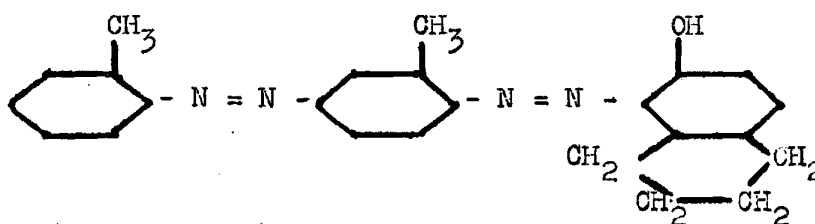
EJEMPLO 36.

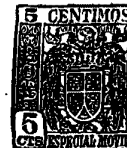
22,5 g de 4-amino-3,2'-dimetil-azobenceno se diazoan como de ordinario y el compuesto diazo-azoico obtenido se agrega a una solución de tetrahidronaftol (preparada con 16 g de agente copulador en 200 g de agua, 15 g de solución de hidróxido sódico (36° Be) y 35 g de solución amónica al 30%). La copulación es muy rápida; el colorante bis-azoico precipitado se filtra, se lava hasta neutralidad y se seca. El colorante obtenido es un polvo amarillo oscuro (punto de fusión,

15.

20.

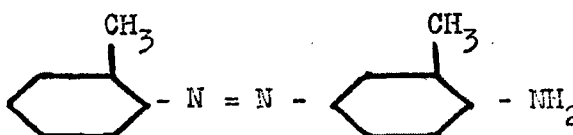
138°C) que tiene la fórmula:





257387

5. Por cromatografía sobre papel, este colorante da una mancha anaranjada que permanece inalterada con los ácidos y se vuelve ligeramente más rojo con los alcalis. Este colorante permite teñir las fibras poliolefínicas con una tonalidad rojo brillante; el colorante intermedio, que tiene la fórmula:



solo colora ligeramente la fibra.

10. Por el mismo método, pero partiendo de 4-amino-2,3'-dimetil-azobenceno o el 4-amino-2,2'-dimetil-azobenceno, se obtienen colorantes anaranjados dotados de propiedades semejantes y un tono ligeramente más amarillo.

#### EJEMPLO 37.

15. Se diazoan como de ordinario 10,7 g de m-toluidina y se agrega al compuesto diazoico obtenido una solución de 14,7 g de tetrahidro-alfa-naftilamina en 300 g de agua y 13 g de ácido clorhídrico al 30%; se mantiene la mezcla a 10°C aproximadamente y se neutraliza la acidez mineral agregando una solución de acetato sódico al 50%. Cuando esté terminada la copulación, se calienta la mezcla a 60°C, se enfría y luego se filtra. Se dispersa la torta en agua (400 g) con 30 g de ácido clorhídrico al 30% y se diazoa el compuesto amino-azoico con
20. la cantidad de nitrito correspondiente.

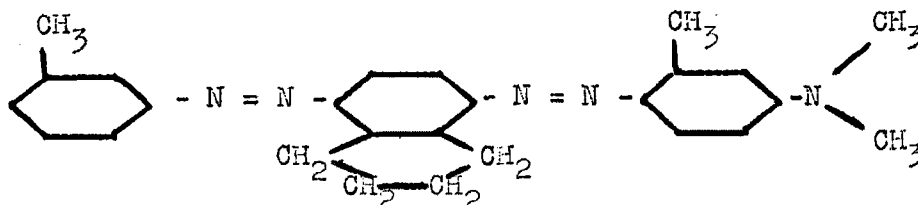
25. El compuesto diazo-azoico así obtenido se agrega a una solución de 14,5 g de N,N-dimetil-meta-toluidina en 300 cc de agua y 15 g de ácido clorhídrico al 30%. La mezcla obtenida se neutraliza con una solución de acetato sódico.

Al final de la copulación, después del filtrado, lava-



- 34 - 257387

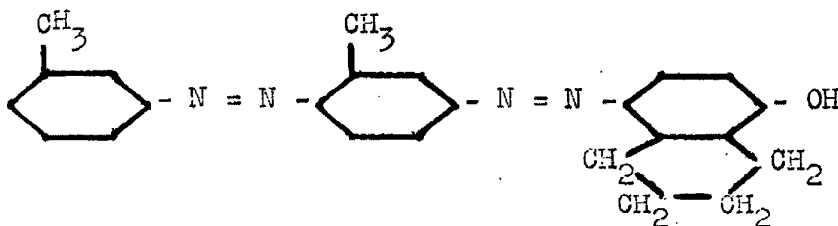
do y secado, se obtiene un colorante (punto de fusión, 153-154°C) que tiene la fórmula:



y hace posible teñir fibras poliolefínicas con tonalidades de un anaranjado rojizo.

5. EJEMPLO 38.

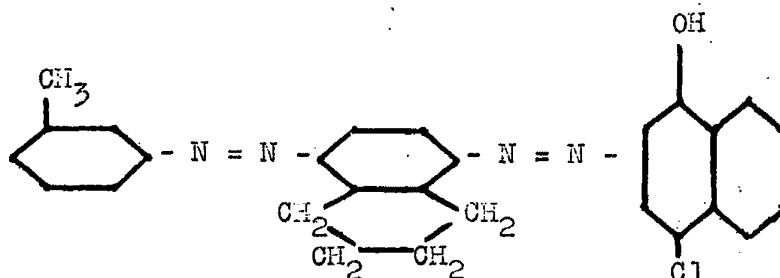
Del 4-amino-2,3'-dimetil-azobenceno y el tetrahydro-silfa-naftol, actuando como se ha descrito en el Ejemplo 37, se obtiene un colorante dotado de la fórmula:



10. y de un punto de fusión de 164-165°C, el cual permite teñir las fibras de polipropileno con un tono anaranjado.

EJEMPLO 39.

15. Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 37, pero copulando el compuesto diazo-azoico con 17 g de 1-cloro-4-naftol disueltos en 300 cc de agua, 15 cc de solución de hidróxido sódico (36° Be) y 35 g de solución amónica al 30%, se obtiene un colorante con la fórmula:





257387

y un punto de fusión de 194-195°C.

Con este colorante pueden teñirse las fibras poliole-  
fínicas con una tonalidad violada.

Otros colorantes aptos para teñir las fibras poliole-  
fínicas de acuerdo con este invento constan en la Tabla 1.

T A B L A 1.

	Colorante	Color
1)		rojo violado
2)		escarlata
3)		rojo amarillento
4)		amarillo
5)		amarillo
6)		rojo violado

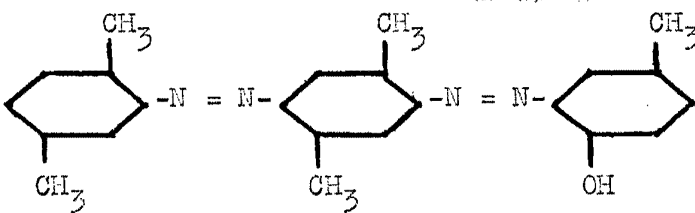
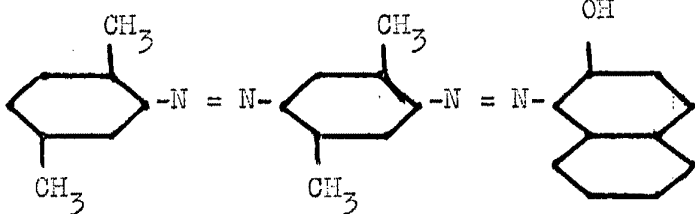
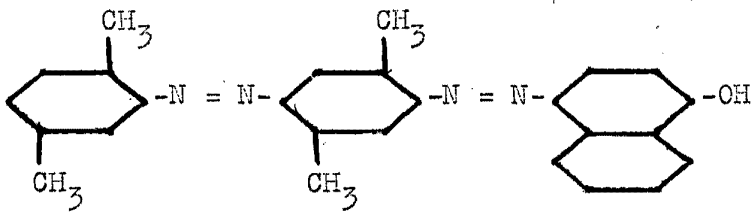
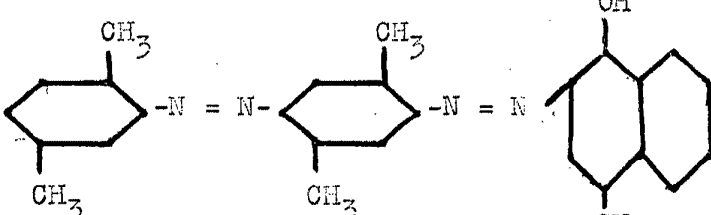
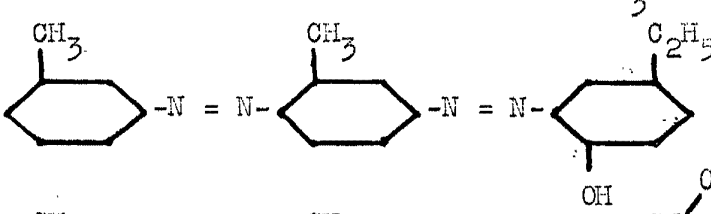
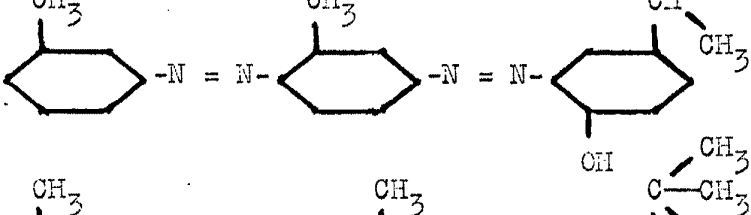
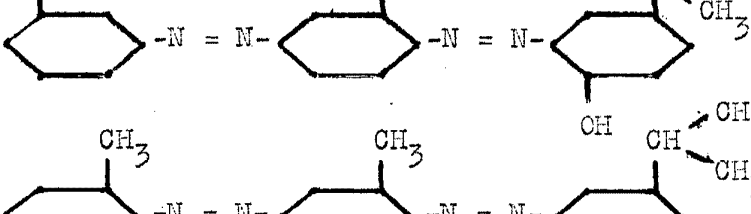
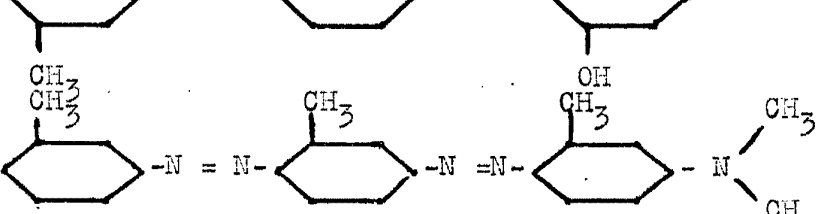
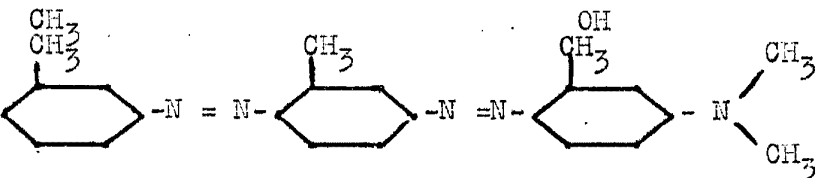
- 36 - 25



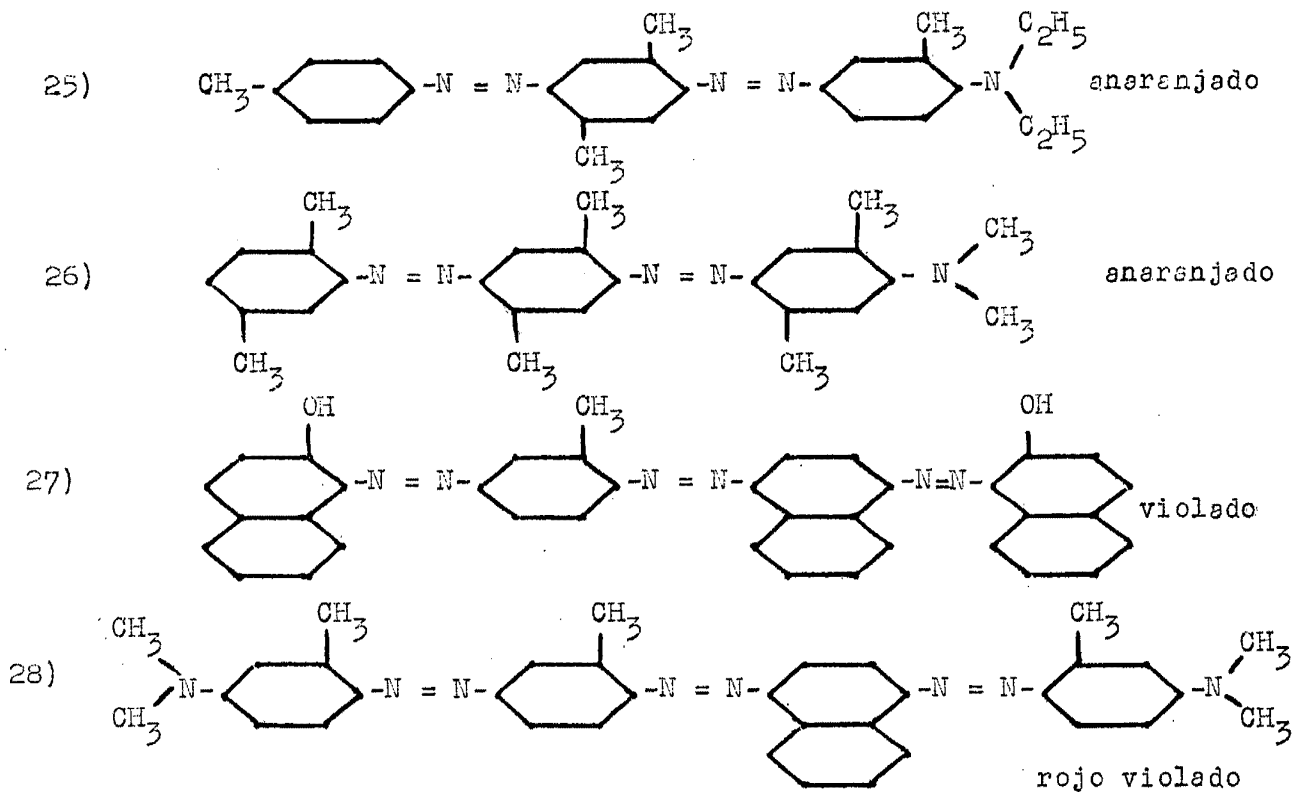
- 7) CC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1C(=O)O amarillo
- 8) CC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1N anaranjado
- 9) CC1=CC=CC=C1N(C)C1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1N=C(C)C1=CC=CC=C1O anaranjado rojizo
- 10) CC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1NCC rojo violado
- 11) CC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1NC(C)C gris
- 12) CC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1NCC(=O)OCC rojo
- 13) CC1=CC=CC=C1N(C)C1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1N=C(O)C1=CC=CC=C1 rojo
- 14) CC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1C(O)C amarillo
- 15) CC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1N=NCC1=CC=CC=C1C(O)C rojo brillante

257387



- 16)  amarillo
- 17)  rojo brillante
- 18)  rubí
- 19)  rubí
- 20)  amarillo
- 21)  amarillo
- 22)  amarillo
- 23)  amarillo
- 24)  anaranjado

- 38 - 257387

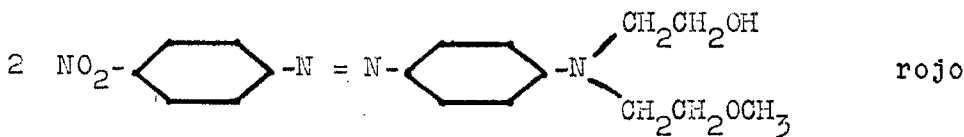
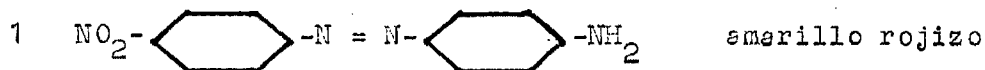


Algunas pruebas de tinción con colorantes poliazóicos obtenidos por reacción de glucosa y álcalis sobre colorantes nitro-monozóicos figuran en la Tabla 2.

T A B L A 2.

El colorante nitromonozóico que no tiñe

Colores obtenidos después de hacer reaccionar el colorante nitromonozóico con álcalis y glucosa.



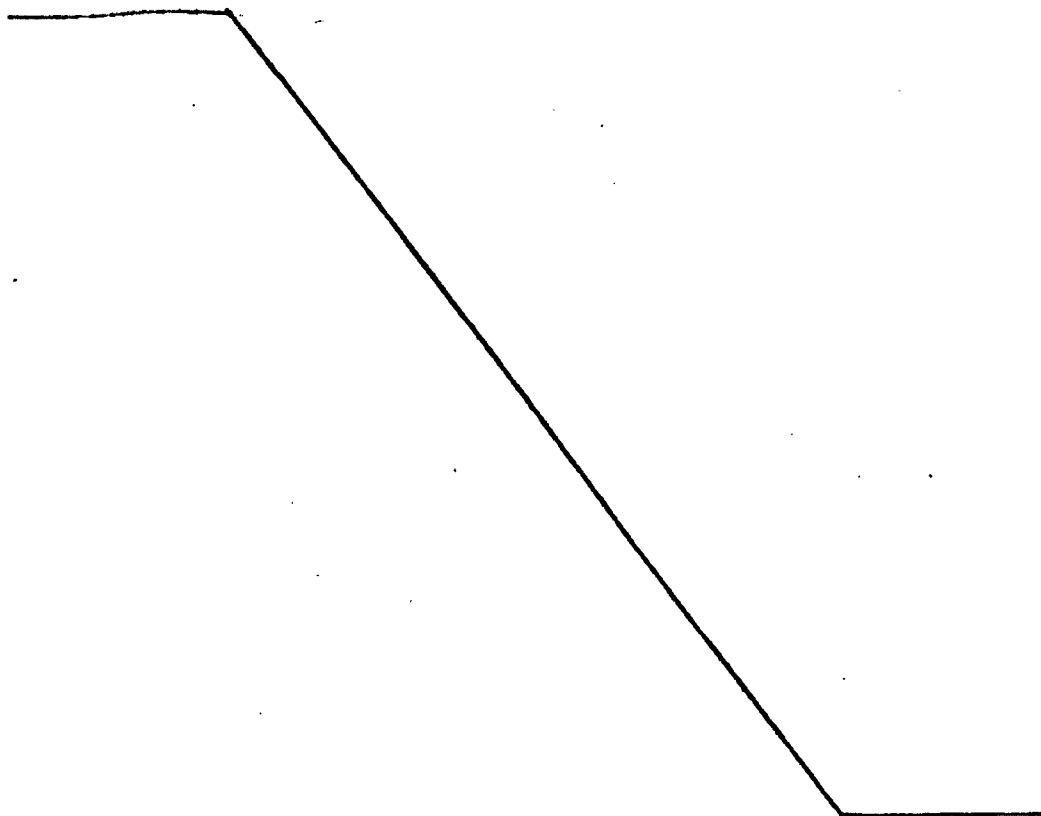


257387



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

= . =





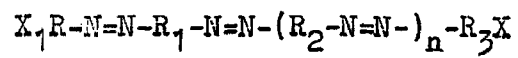
-40- 257387

NOTA

Descrito el objeto de la invención se declaren nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades italianas núms. 6 382 del 16 de Abril de 1959, P. 23 657 del 15 de Diciembre de 1959 y P. 5/1564 del 7 de marzo de 1960, existiendo en ellas unidad de invención:

5.

1. Un procedimiento para teñir materiales poliolefínicos, obtenidos por polimerización de hidrocarburos insaturados en el cual se emplean colorantes azoicos dotados de la fórmula general siguiente:



10.

en la cual R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son anillos aromáticos, de preferencia anillos bencénicos, sustituidos o no con grupos alquilo y/o átomos de halógeno, grupos trifluorometilo, cicloalquilo y oxialquilo, ésteres, y grupos nitro, grupos carboxilo o grupos amidas, y/o parcialmente hidrogenados para formar anillos policíclicos;

15.

n es 0 o 1

X es un grupo hidroxilo o amino, un grupo amino mono-, alquilo o dialquilsustituido, un grupo oxialquilo, alcoxialquilo, arilo o aralquilo; y

20.

X<sub>1</sub> es H o X.

2. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual el material sintético es polietileno.

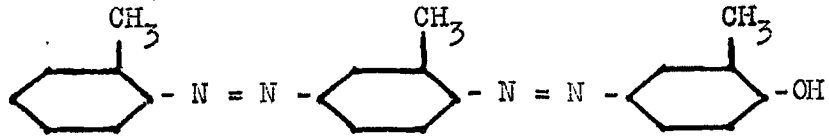
3. Un procedimiento en conformidad con la reivindi-



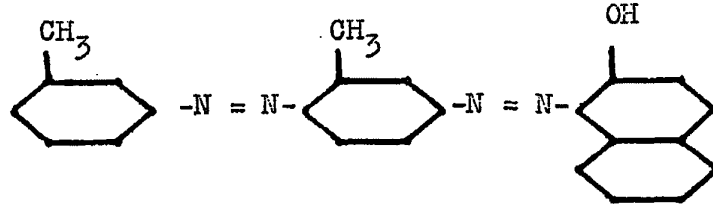
257387

cación 1, en el cual el material sintético es polipropileno.

4. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

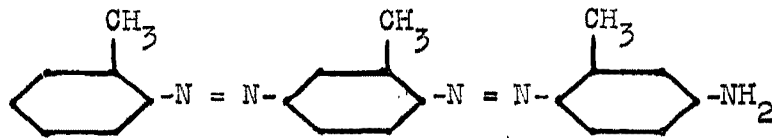


5. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

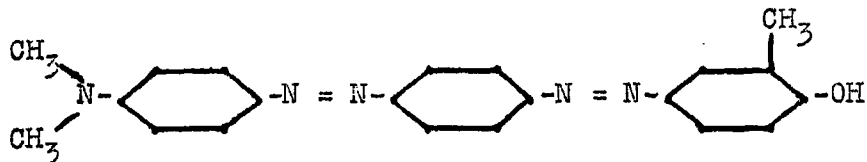


6. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de fórmula:

10.



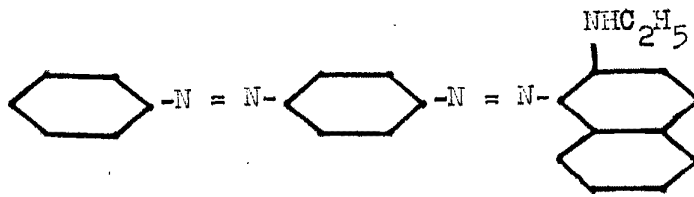
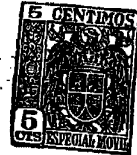
7. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



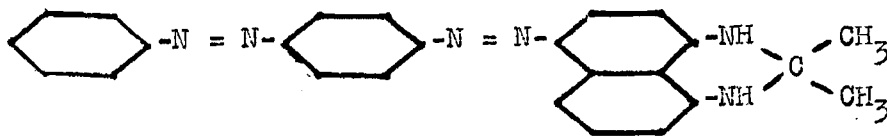
15.

8. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de fórmula:

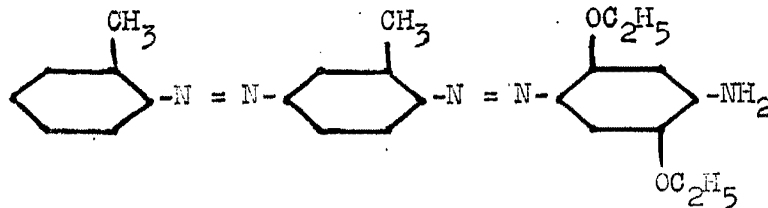
42-257387



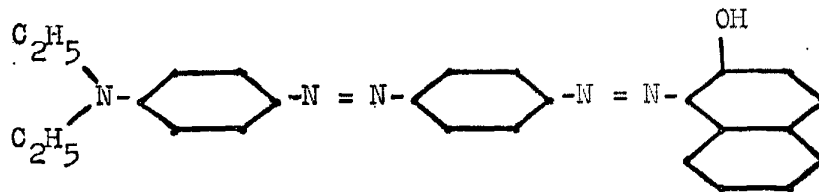
9. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



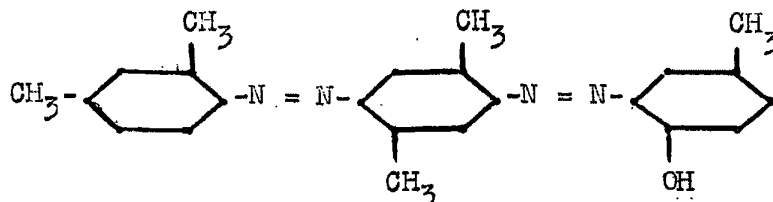
5. 10. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



11. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



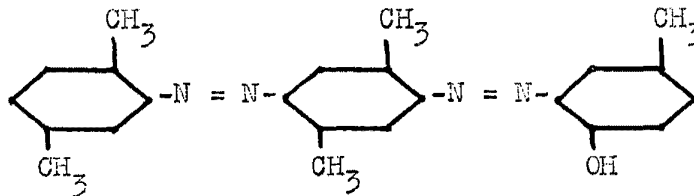
10. 12. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



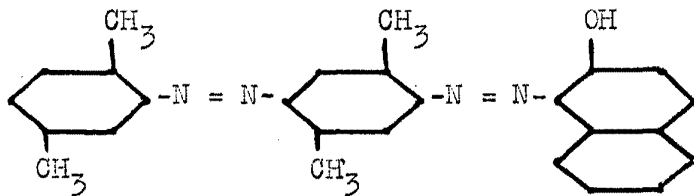


57087

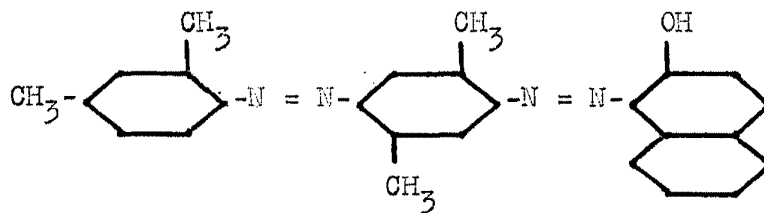
13. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula



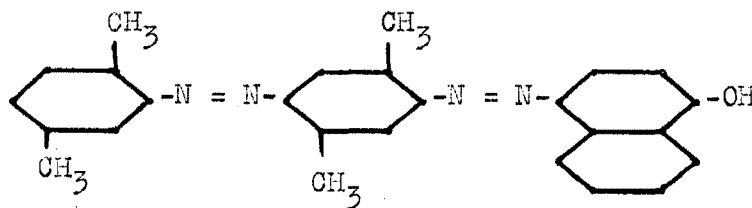
5. 14. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



15. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



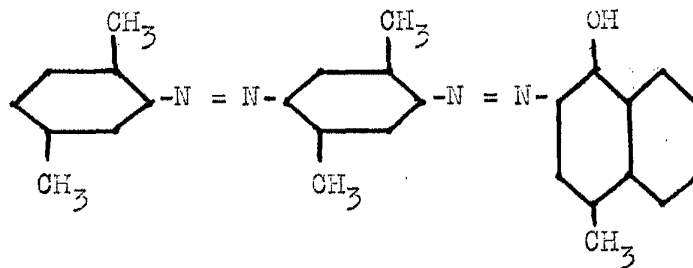
10. 16. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



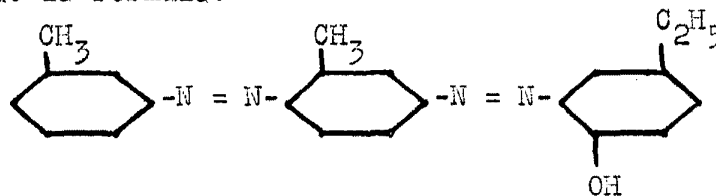


44-7387

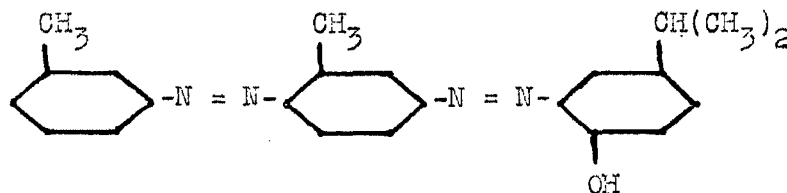
17. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



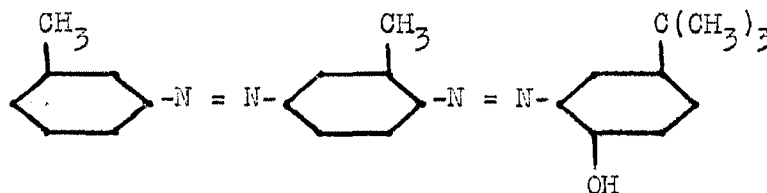
5. 18. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



19. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

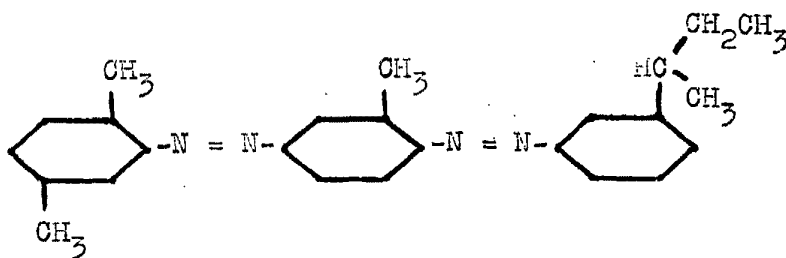


10. 20. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

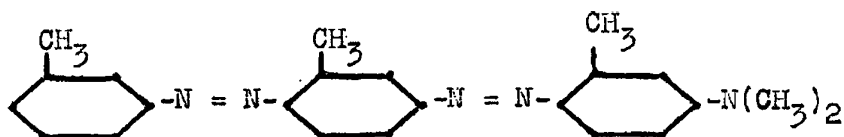


15. 21. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

257387

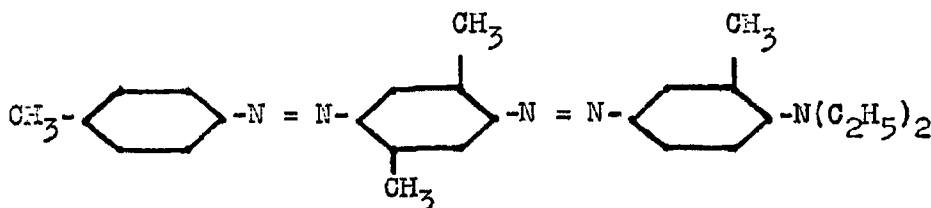


22. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

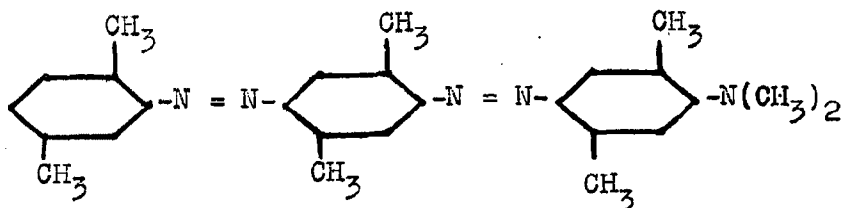


5.

23. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

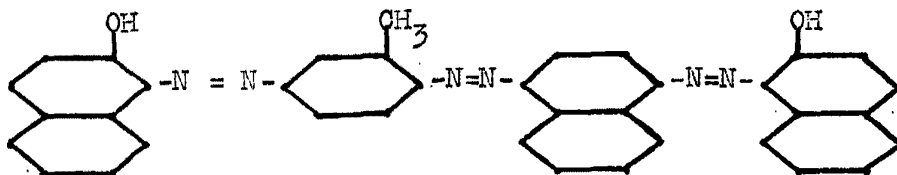


24. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



10.

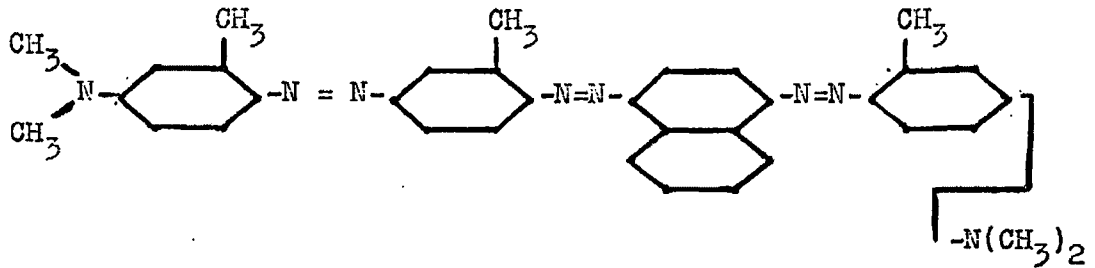
25. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



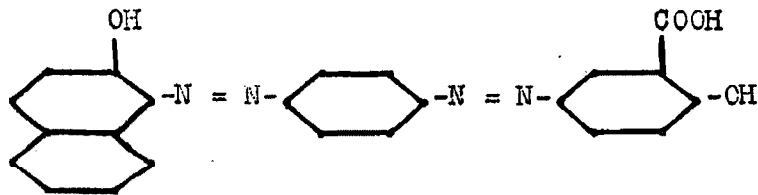
-116- 257387



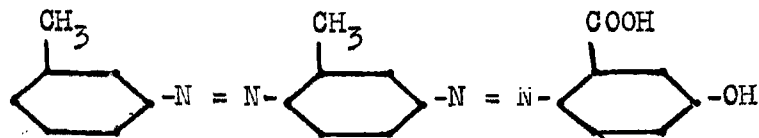
26. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



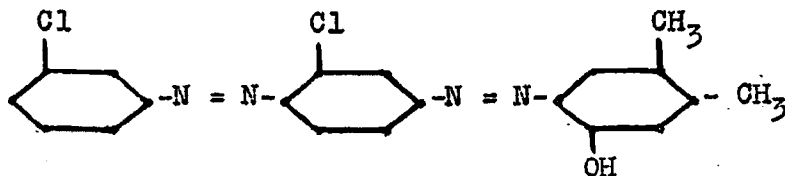
5. 27. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



28. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



10. 29. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

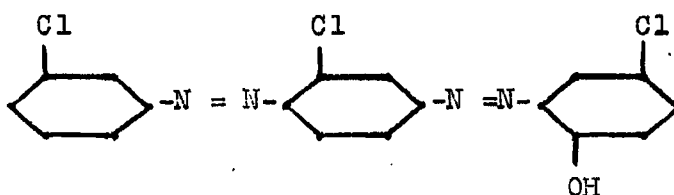


30. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

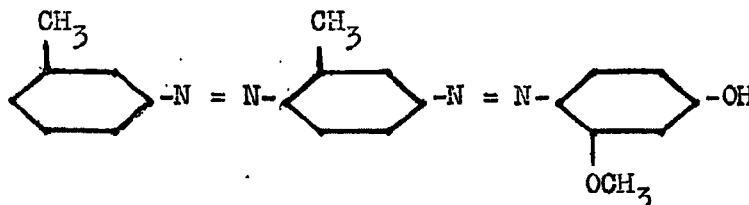
257087



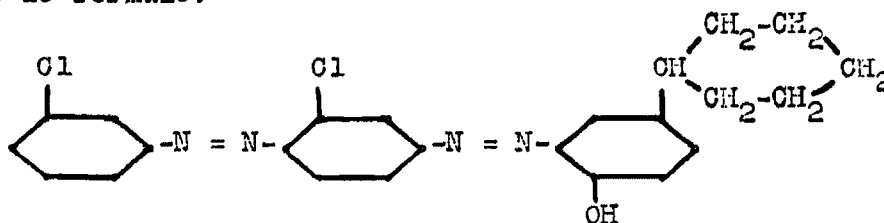
dicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



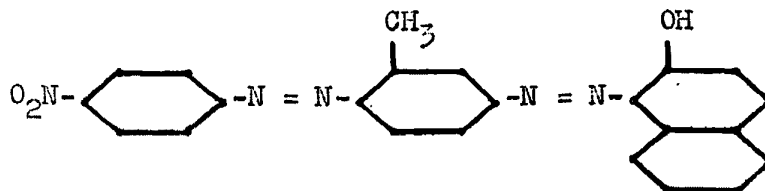
5. 31. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



32. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



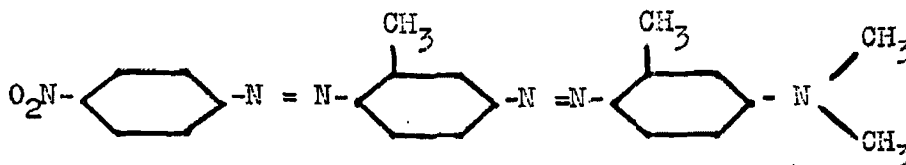
10. 33. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



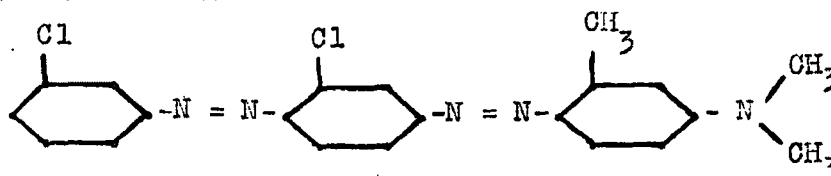
34. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



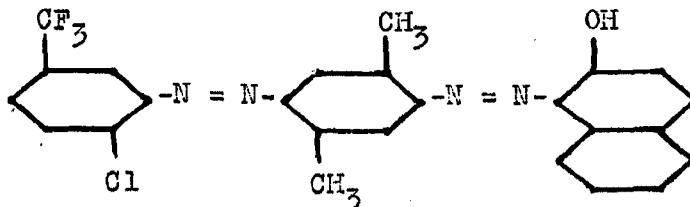
48- 257387



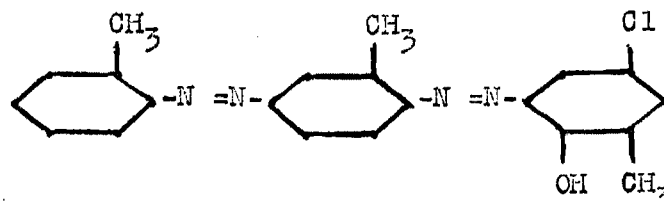
35. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



5. 36. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



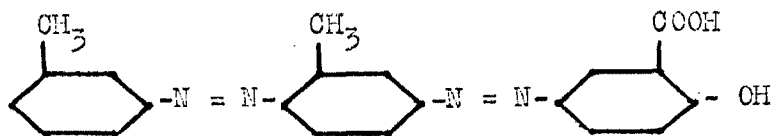
37. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



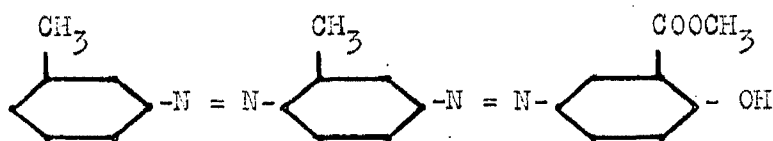
10. 38. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



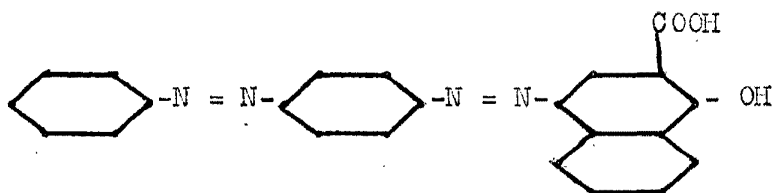
257387



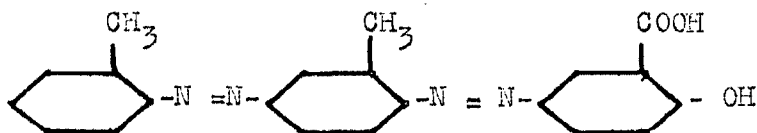
39. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



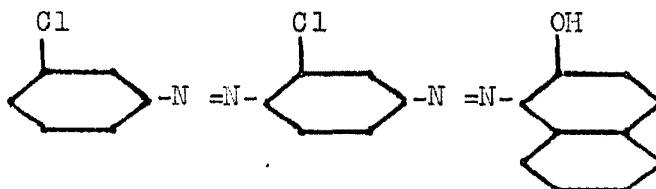
5. 40. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



41. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



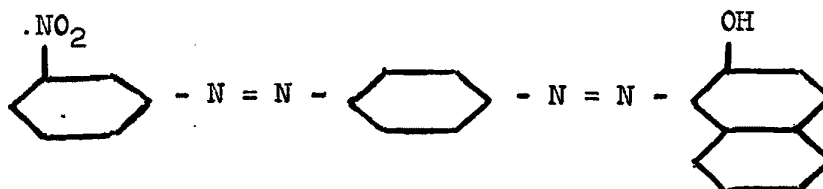
10. 42. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



50-257387

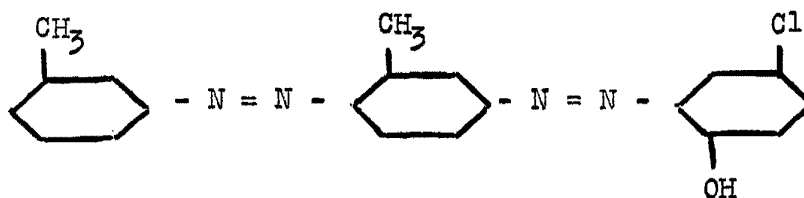


43. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

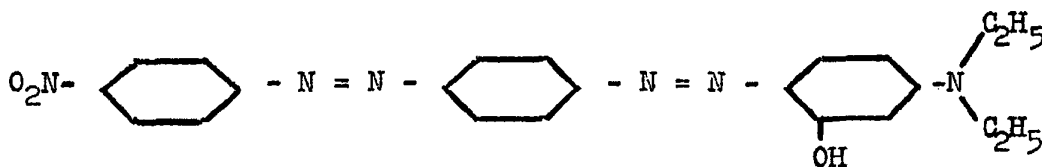


44. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

5.

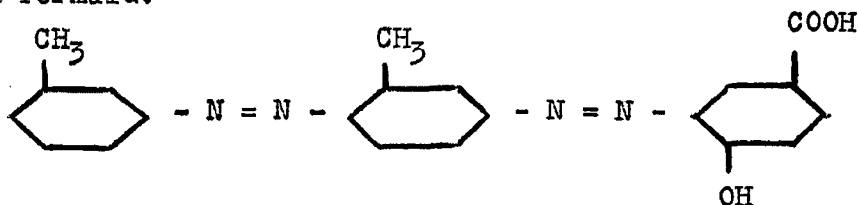


45. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



10.

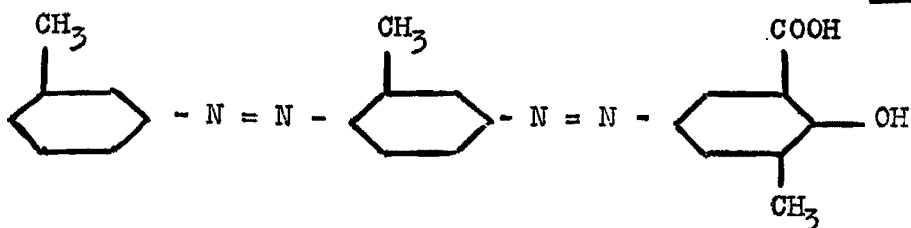
46. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



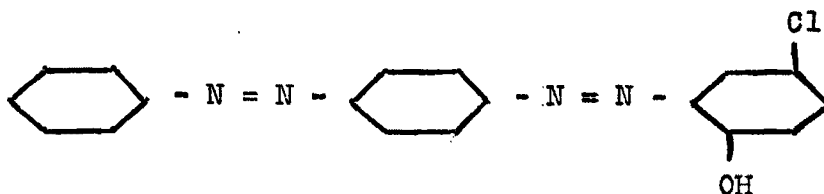
47. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

15.

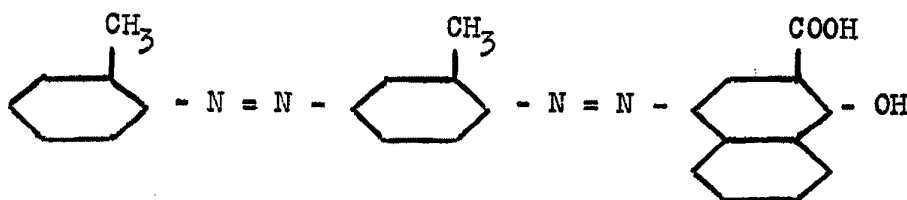
257387



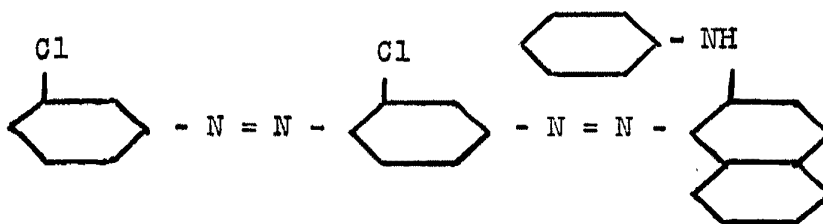
48. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



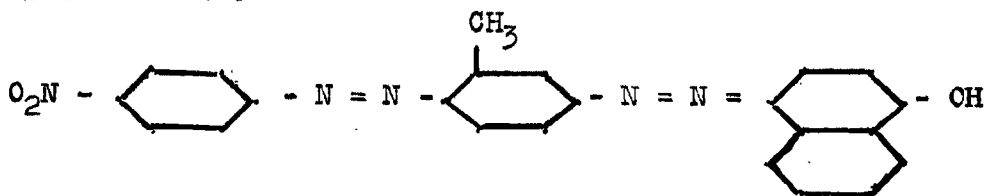
5. 49. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



50. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



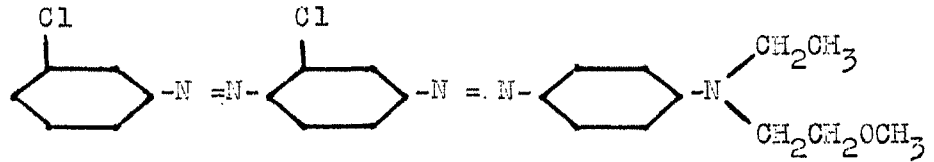
10. 51. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



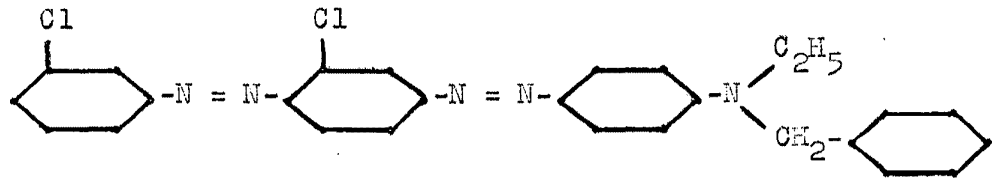
- 52 - 257387 145



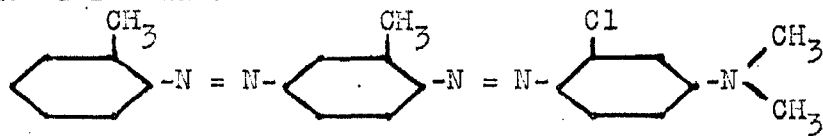
52. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



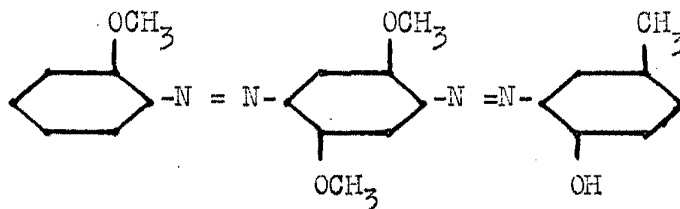
53. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



54. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



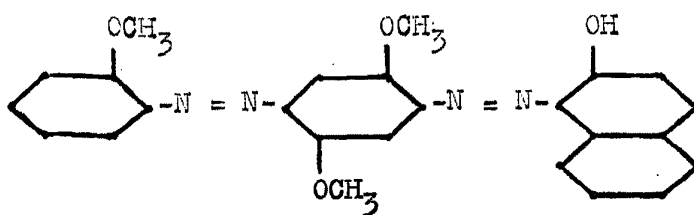
55. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



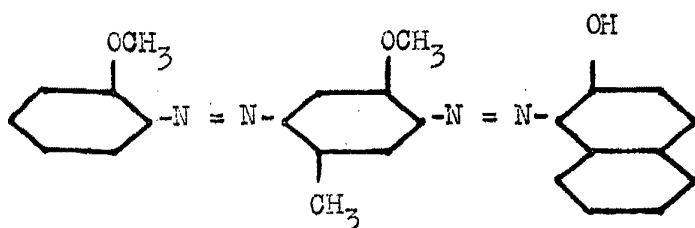
56. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

15.

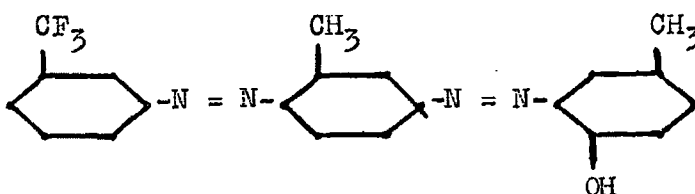
257387



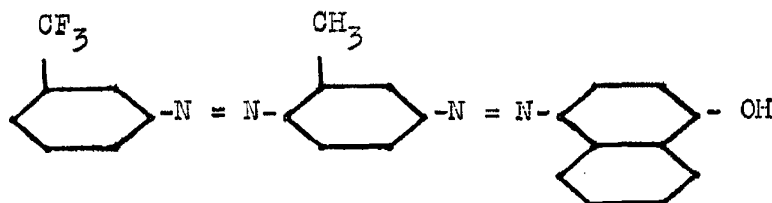
57. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



58. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



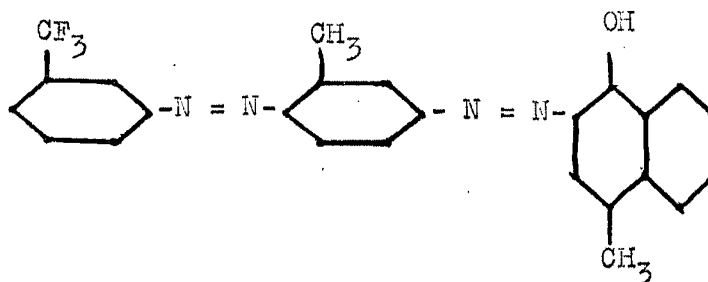
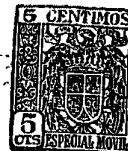
59. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



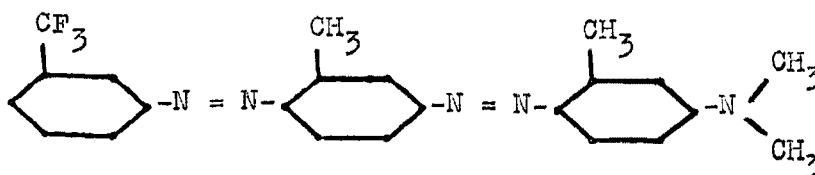
60. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

54-

257387

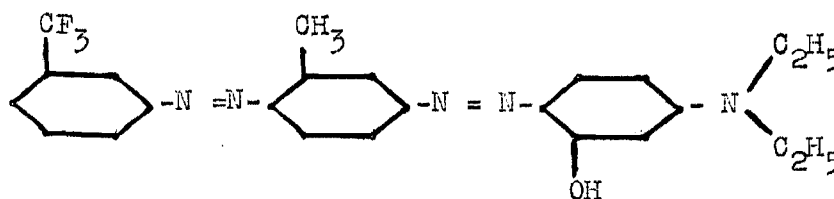


61. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

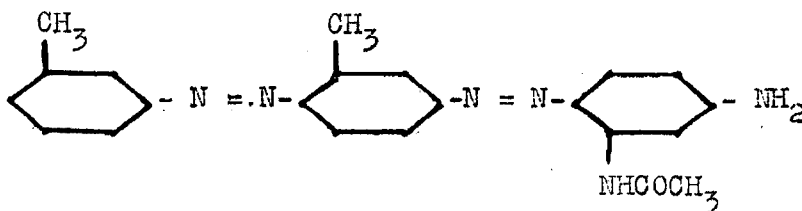


5.

62. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



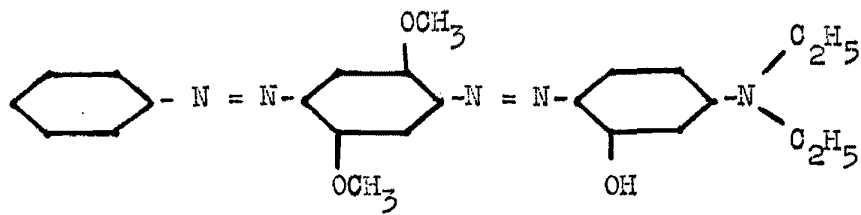
63. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



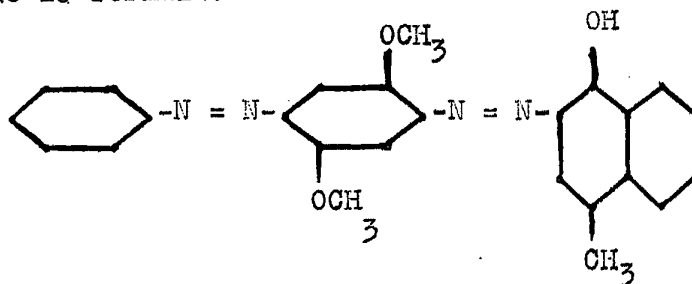
10.

64. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

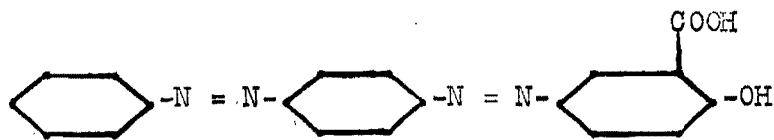
257007



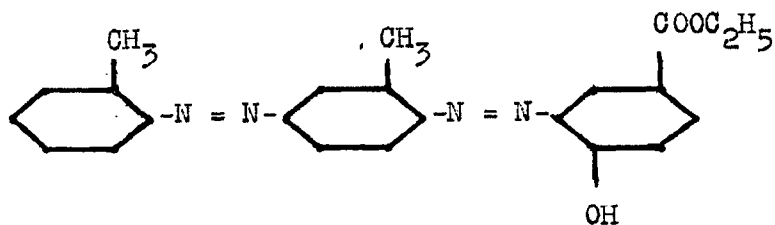
65. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



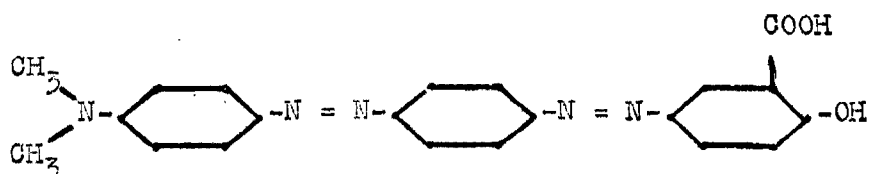
5. 66. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



67. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



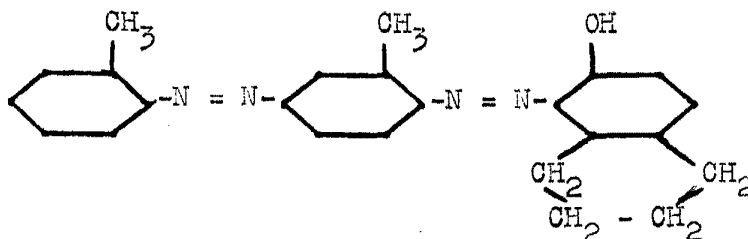
10. 68. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



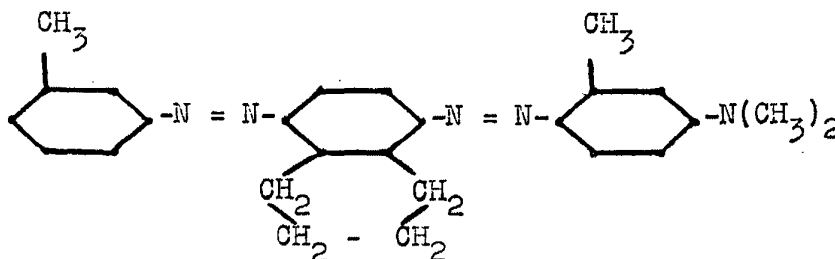


- 56 - 257387

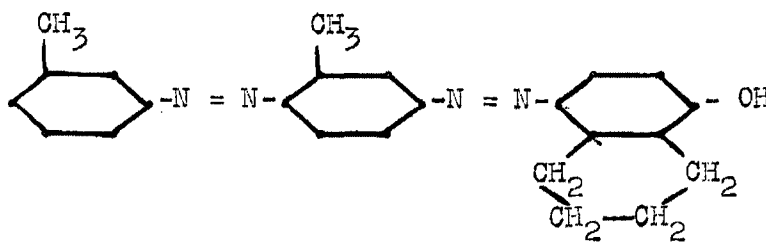
69. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



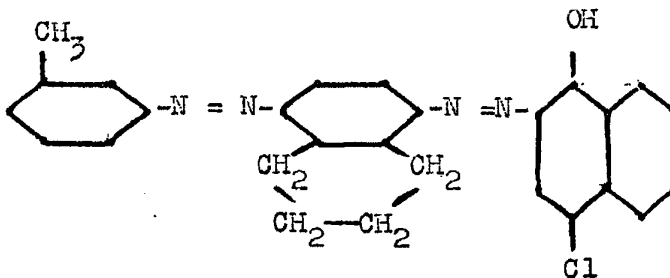
5. 70. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:

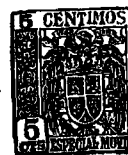


71. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



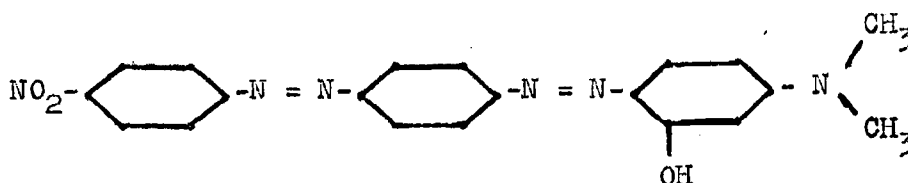
10. 72. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



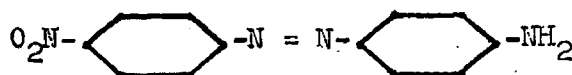


257387

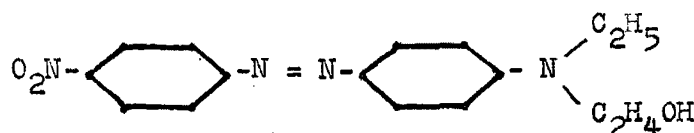
73. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto de la fórmula:



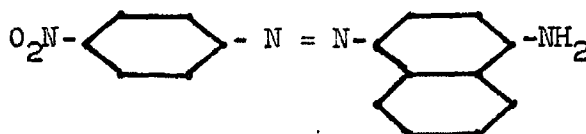
5. 74. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto obtenido haciendo reaccionar álcalis y glucosa con un compuesto que tiene la fórmula:



10. 75. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto obtenido haciendo reaccionar álcalis y glucosa con un compuesto que tiene la fórmula:



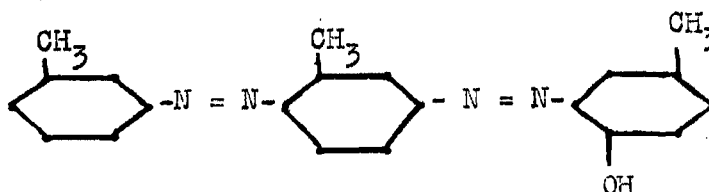
76. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto obtenido haciendo reaccionar álcalis y glucosa con un compuesto que tiene la fórmula:



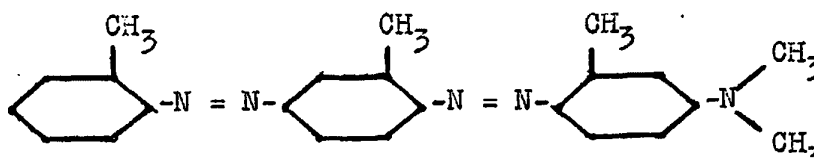


257387

77. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto que tiene la fórmula:



5. 78. Un procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se emplea como colorante un compuesto que tiene la fórmula:



79. Un procedimiento para teñir materiales poliolefinicos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cincuenta y ocho hojas foliadas y escritas a máquins por una sola cara.

Madrid, a 14 de Abril de 1960.

AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI ACNA S.p.A.

p. a.

tr: SB

rm.