



317812

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR CELULOSA NATURAL O REGENERADA",
a favor de la entidad suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada
en BASILEA (Suiza), con prioridad de las solicitudes de patentes
suizas núms. 12505/64 y 12018/65, del 25 de Septiembre de 1964
y 26 de Agosto de 1965, respectivamente.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Conocida es la tinción de los materiales
fibrosos con colorantes azoicos. Así, por ejemplo, la
celulosa puede teñirse con los colorantes azoicos llama-
dos "directos".

5. Ahora se ha descubierto que con compuestos
monoazoicos o poliazoicos orgánicos, resistentes a la
corrosión en medio alcalino, que una vez se hallan en
estado parcialmente reducido presenta gran poder de fi-
jación y que están exentos de quinonas policíclicas tina-
bles, se obtienen tinturas sumamente valiosas sobre ce-
- 10.

317812

24



- lulosa natural o regenerada, si por lo menos una etapa del procedimiento se realiza en medio alcalino y en presencia de un agente reductor fuerte, que reduzca por lo menos un grupo azoico a la etapa hidrazoica, y a continuación es reoxida el colorante sobre la fibra reconvirtiéndolo en compuesto azoico. Por colorantes azoicos deben entenderse los compuestos azoicos orgánicos que contienen, por lo menos una vez, la agrupación $-N=N-$ o sus productos de oxidación, como az-óxidos, etc., no debiendo, en el caso de los colorantes poliazoicos, estar los puentes azoicos ligados directamente al mismo radical aromático. Estos deben presentar, además, uno por lo menos, y por puente azoico a lo sumo dos, grupos sulfo, sulfato o carboxilo y estar exentos de grupos nitro, ureido y amino, así como de grupos hidróxicos ácidos, entendiéndose por grupos hidroxílicos ácidos los grupos hidroxílicos que están unidos directamente a un átomo de carbono de un enlace doble $-C=C-$, o respectivamente de grupos ceto que por enolización puedan transformarse en tales grupos hidroxílicos. El procedimiento se presta sobre todo para la tinción de celulosa natural o regenerada en medio alcalinoacuoso.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El invento que aquí se expone atañe por lo tanto a un procedimiento para teñir celulosa natural o regenerada con colorantes monoazoicos o poliazoicos que están exentos de quinonas policíclicas tinables, de grupos hidroxílicos ácidos, de grupos amino, de grupos ureido y de grupos nitro; que contienen con ventaja un anillo de cinco miembros heterocíclico, que puede estar
- 25.

317812 24



- provisto de los heteroátomos O y/o N y/o S, en particular un anillo tiazólico, oxazólico, imidazólico, oxidiazólico o triazólico; que además presentan de preferencia otros más de tales anillos y/o un grupo estilbénico o un grupo carbonamido; y que contienen 1 a 3, preferentemente 2, grupos azoicos y por grupo azoico 1 a 2 grupos sulfo, sulfato o carboxilo; procedimiento que se caracteriza en que por lo menos una etapa del procedimiento se efectúa en presencia de un agente reductor fuerte, que reduce
5. por lo menos un grupo azoico a la etapa hidrazoica, y en medio alcalino acuoso y a continuación se reoxida el colorante sobre la fibra reconvirtiéndolo en el compuesto azoico. Como agentes reductores de esta índole son aptos sobre todo los ditionitos alcalinos, como el hidrosulfito sódico, y/o el dióxido de tiourea, así como los derivados de ácido sulfínico, preferentemente los derivados de ácido alfa-hidroxi- α -cansulfínico, eventualmente junto con catalizadores redox, que son complejps de quelato o quelatos de metales de transición polivalentes cuyo grado de valencia más bajo en el complejo no es el más estable. Presentan como átomos central metales que manifiestan diversos grados de valencia y que pueden transformarse fácilmente de uno en otro. Además, deben ser solubles en gua y, de preferencia, estables frente a los alcalis fuertes, pero no deben impartir permanentemente su color propio al material que se tiñe.
10. En consecuencia, se emplean con ventaja los compuestos que no prenden substantivamente en el substrato o que se descomponen, pues de otro modo, en el caso de tener color propio el complejo o los productos de descomposición, podrían presen-
- 15.
- 20.
- 25.

317812



tarse, por mezcla de colores, inconvenientes o enturbiamiento en el matiz deseado. Metales apropiados son principalmente los metales de transición de los números de orden 24 a 28, o sea el bromo, el manganeso, el hierro, el cobalto y el níquel.

5. Particular importancia tiene en este caso el cobalto. Los complejos que satisfacen estas condiciones pueden ser, por ejemplo, compuestos en los que los átomos de metal en la esfera más próxima estén circundados por cuatro átomos de nitrógeno, todos los cuales pueden pertenecer a la misma molécula o de los que cada dos son componentes de dos moléculas iguales o diferentes. Entre los compuestos en los que los cuatro átomos de nitrógeno que rodean el átomo central de metal pertenecen a una sola molécula cabe mencionar, por ejemplo, las porfirinas y las tetraporfirinas. Los compuestos con dos átomos de nitrógeno capacitados para la formación de complejo pueden ser, por ejemplo, heterociclos nitrogenados. Como ejemplos de tales compuestos merecen mención el dipiridilo o también la fenantrolina, entendiéndose, como es natural, que también pueden emplearse otros heterociclos de constituciones semejantes.
- 10.
- 15.
- 20.

- Pueden emplearse asimismo compuestos en los que un átomo de nitrógeno sea componente de un anillo, mientras el otro es miembro de una cadena lateral. Entran así en consideración, por ejemplo, las alfa-aldehído-hidrazinas, las alfa-aldehído-semicarbazonas o las alfa-aldoximas; como por ejemplo de un compuesto de esta índole cabe citar la piridin-2-aldoxima. Sumamente aptas son, sin embargo, las hidrazonas, las semicarbazonas o las
- 25.



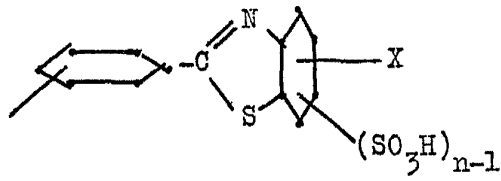
- oximas de compuestos dicarbonílicos alifáticos, alifático-aromáticos o cicloalifáticos (es decir, dicetonas y dialdehídos) cuyos grupos carbonílicos se hallan en posición 1,2 o 1,3 unos respecto a otros, como por ejemplo 1,2-
5. o 1,3-dialdehídos, -dicetonas o -aldehído-cetonas. Aldehídos o cetonas de esta índole son por ejemplo el glioxal, el dialdehído de ácido malónico, el metilglioxal, la formilacetona, el diacetilo, la acetilacetona, el bencilo o sus homólogos, así como también la ciclohexan-1,2-
10. diona.

- Las cantidades en que se emplean estos compuestos pueden variar dentro de límites bastante amplios, Pueden ser, por ejemplo, de 0,01 al 1% respecto al total de la preparación. Sin embargo, basta en general de 0,05 a
15. 0,1%.

De preferencia se tiñe por el método de extracción o por el método de fulardeo, en particular por el procedimiento Pad-Steam o el de permanencia en frío.

- En concepto de colorantes que pueden utilizarse para el procedimiento aquí expuesto cabe citar, a
20. título de ejemplo, los colorantes azoicos que se ajustan a la definición dada antes y que presentan, una vez por lo menos, un radical 2-aril-benzo- o -nafto-tiazólico, de preferencia un radical de la fórmula

317812



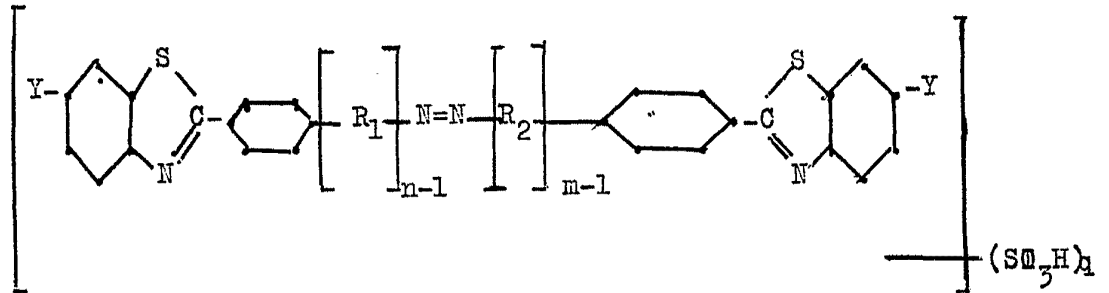
5. donde

X significa H o $-CH_3$ y

n significa 1 ó 2.

Los colorantes de esta índole corresponden, por ejemplo, a la fórmula

10.



15. donde

Y significa H o CH_3 ,

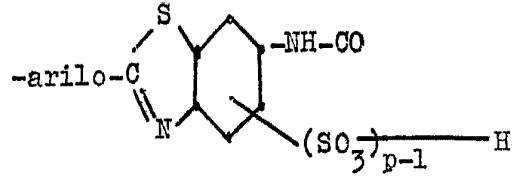
n y m significan 1 ó 2 y

R_1 y R_2 significa un puente aroilamino, aril-NH-CO-,
2-arilbenzotiazol, 2-aril-6-carbonilaminoben-
zotiazol o

20.



317812



5. ligado directamente con un radical arílico al átomo de nitrógeno del grupo azoico, o un enlace directo, y donde

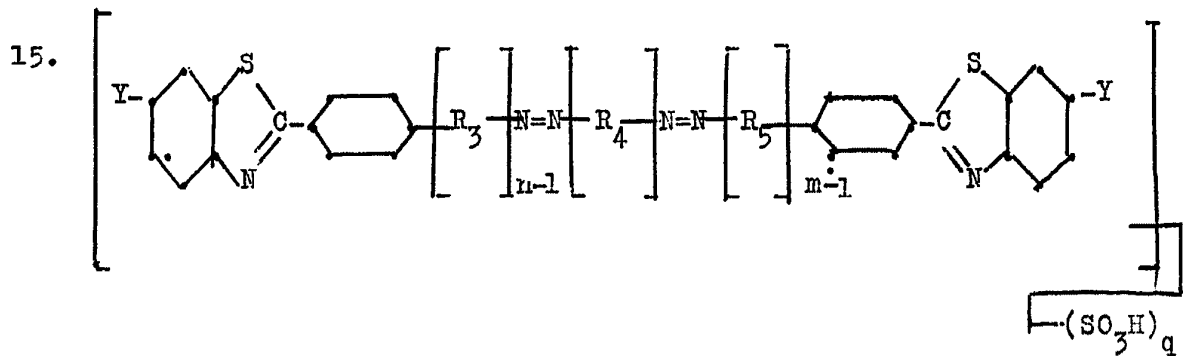
n y m o respectivamente R_1 y R_2 son de preferencia iguales y

10. p significa 1 o 2, en tanto que

q significa un número por valor de 1 a 4.

Otros colorantes utilizables son los de la

fórmula



20. donde

R_3 y R_5 significan un puente aroilamino o aril-NH-CO- ligado directamente con un radical arílico al átomo de nitrógeno del grupo azoico,

R_4 significa un puente de estilbenileno o de



diarilamida de ácido dicarboxílico ligado del mismo modo y

n y m son iguales a 1 ó 2,

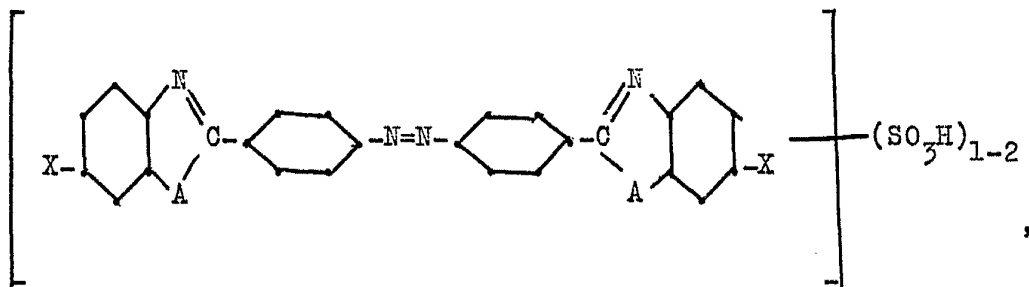
y donde

5. n y m o respectivamente R_3 y R_5 son de preferencia iguales y

n significa un número por valor de 2 a 4.

Como otros compuestos azoicos utilizables conforme al invento cabe mencionar los de la fórmula

10.



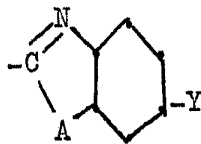
15.

donde

A significa un puente -S-, -O- o -NH-,

X significa -H-, -CH₃ y -COOH o

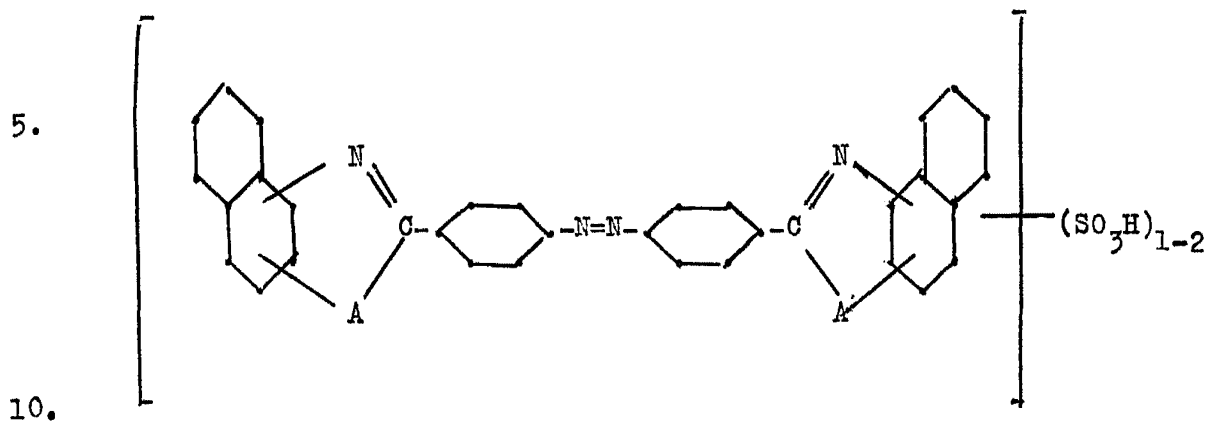
20.



317812



e Y significa -H o -CH₃,
y los compuestos azoicos de la fórmula



donde A tiene el significado que se ha expuesto antes.

La preparación de estos colorantes puede efectuarse, por ejemplo, mediante acilación, oxidación, condensación, copulación o sulfonación de acuerdo con las indicaciones que se hacen más adelante.

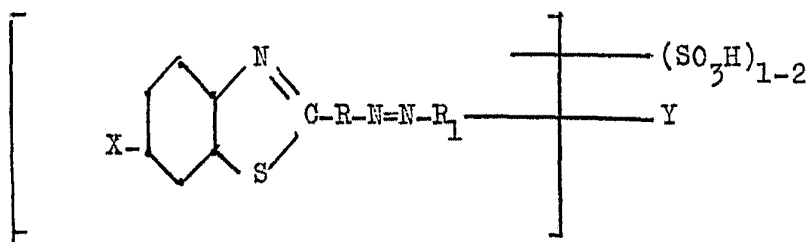
15.

Esta solicitud se refiere además a un procedimiento para la preparación de colorantes azoicos exentos de grupos nitro ureido y amino, así como de grupos hidroxílicos ácidos (significándose por grupos ácidos los grupos hidroxílicos que están ligados directamente a un átomo de carbono de un enlace doble -C=C-) o respectivamente de grupos ceto que por enolización puedan transformarse en tales grupos hidroxílicos, y que pertenecen a la fórmula general

20.



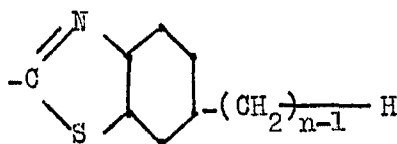
5.



donde

X significa -H, -CH₃, -COOH o

10.



R significa

R₁ significa un radical arílico e

Y significa un grupo carbonamido aromático o heterocíclico o el radical, ligado a R₁ por medio de

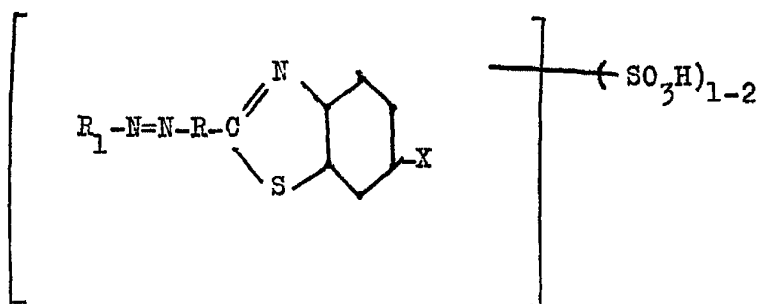
15.

un puente de diamida de ácido dicarboxílico aromático o heterocíclico, de la fórmula

317812



5.



donde

R_1 , R y X tienen el significado ya expuesto y ambas R
 R_1 y X son de preferencia iguales.

10.

El procedimiento se caracteriza por:

1) acilarse con un derivado reactivo, en particular el anhídrido o el cloruro, de un ácido carboxílico o dicarboxílico aromático, colorantes aminoazoicos provistos de uno o dos grupos benzotiazólicos;

15.

o bien

2) juntarse una aminoarilamida, o respectivamente una diamino-diarildiamida, de un ácido dicarboxílico aromático con uno, o respectivamente dos, aminobenzotiazoles, por formación oxidativa de los puentes azoicos, eventualmente de los puentes azoxi;

20.

317812



o bien

- 3) condensarse una nitroarilamida, o respectivamente una dinitrodiarilamida, de un ácido dicarboxílico aromático con uno, o respectivamente dos, aminobenzotiazoles;
- 5.

o bien

- 4) copularse una arilamida copulable o una diarilamida copulable de ácido dicarboxílico con uno, o respectivamente dos, aminobenzotiazoles diazoados y ulteriormente acilarse los grupos amínicos todavía eventualmente existentes con derivados reactivos de ácidos carboxílicos aromáticos o ácidos sulfónicos, o respectivamente alquilarse los grupos hidroxilo o acilarse éstos con derivados reactivos de ácidos carboxílicos o de ácidos sulfónicos;
- 10.
- 15.

o bien

- 5) sulfonarse o sulfoclorarse con ácido sulfúrico concentrado, óleum o ácido clorosulfónico un compuesto azoico provisto de grupos benzotiazólicos y carente de grupos de ácido sulfónico y, en el caso de la sulfocloración, transformarse los grupos de sulfocloruro, por saponificación, en grupos sulfato.
- 20.

- Así, según la variante de preparación 1), se puede acilar, por ejemplo, el colorante aminoazoico
25. ácido 2-(4"-aminofenilazofenil)-6-metil-benzotiazolsulfónico, en la proporción molar 1:1, con un cloruro de

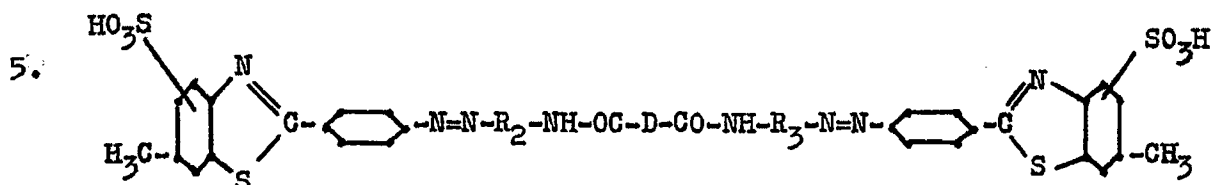


- ácido aromático, por ejemplo cloruro de ácido benzoico, o en la proporción molar 2:1 con un dicloruro de ácido dicarboxílico aromático, por ejemplo dicloruro de ácido tereftálico, etc.; o bien, según la variante de preparación 2), puede, por ejemplo, juntarse por oxidación una aminoanilida de un ácido monocarboxílico aromático o una diaminodianilida de un ácido dicarboxílico aromático con uno, o respectivamente dos, equivalentes de ácido 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenzotiazolsulfónico, para convertir en el correspondiente compuesto azo o, respectivamente, azoxi; o bien, según la variante de preparación 3), se puede, por ejemplo, unir por condensación una nitroanilida de un ácido monocarboxílico aromático o una dinitrodianilida de un ácido dicarboxílico aromático con uno, o respectivamente, dos, equivalentes de ácido 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenzotiazolsulfónico, para formar el correspondiente compuesto azo o azoxi; o bien, según la variante de preparación 4), se puede, por ejemplo, copular una hidroxil- o respectivamente amino-anilida de un ácido monocarboxílico aromático o una dihidroxil- o respectivamente diamino-dianilida de un ácido dicarboxílico aromático con uno, o respectivamente dos, equivalentes de ácido 2-(4'-aminofenil)-6-metilbenzotiazolsulfónico diazoado, en cuyo caso se acilan ulteriormente los grupos amínicos todavía eventualmente existentes con derivados reactivos de ácido carboxílico o ácido sulfónico, o respectivamente se alquilan los grupos hidroxil o se acilan estos con derivados reactivos de ácidos carboxílicos o ácidos sulfónicos.

317812



Sumamente interesante es un procedimiento para la preparación de los colorantes de la fórmula



10. donde

R_2 , R_3 y D significan un radical bencénico, tiofénico o naftalínico y R_2 y R_3 contienen, como substituyentes, únicamente grupos metilo, metoxi o acilamino o grupos de halógeno,

15.

por acilación del correspondiente ácido 2-aminofenil- (o naftil)-azofenilbenzotiazolsulfónico con el anhídrido o el cloruro del correspondiente ácido dicarboxílico, en la proporción molar de 2:1, o por copulación del correspon-

20.

diente ácido 2-(aminofenil)-benzotiazolsulfónico, diazoado, con la correspondiente difenil- o dinaftil-diamida (provista en los radicales R_2 y R_3 de un grupo amino o hidroxí condicionador de la copulación) de un ácido dicarboxílico aromático, en la proporción molecular 2:1,

25.

y ulterior acilación o tosilización de los grupos amínicos y, respectivamente, ulterior alquilación, acilación o tosilización de los grupos hidroxílicos.

317812



- Con los colorantes así obtenibles pueden impregnarse en el fular o teñirse en baños tintóreos de tintura prolongada los materiales fibrosos, en particular los géneros que contienen celulosa, y más precisamente lo mismo las fibras sintéticas, por ejemplo las de celulosa regenerada, como la viscosa, que los materiales naturales, como el lino o, sobre todo, el algodón. Para ello se emplean convenientemente soluciones acuosas o suspensiones acuosas muy finas de los colorantes en cuestión. Es recomendable añadir al baño tintóreo, simultáneamente con los colorantes o durante el proceso de aplicación, y eventualmente en porciones, sales más o menos neutras, sobre todo inorgánicas, como los cloruros o los sulfatos alcalinos. Principalmente al aplicar los compuestos azoicos de este invento a las fibras de celulosa es ventajoso ajustar el baño tintóreo a punto claramente alcalino, durante el proceso de tinción o al principio de él, mediante adición de álcali, por ejemplo mediante adición de álcali, por ejemplo mediante adición de sosa, potasa o lejía alcalina. Una vez aplicados los colorantes (por ejemplo, mediante fulardeo) el material que se tiñe, éste, eventualmente después de secado previo, puede tratarse en un baño alcalino fresco, en presencia de un agente reductor fuerte, para fijar los colorantes.
- En concepto de agentes de reducción pueden emplearse medios fuertemente reductores, como por ejemplo hidrosulfito sódico, dióxido de tiourea o ácidos alfa-hidroxialcan-sulfínicos, de preferencia junto con uno de los
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

317812



catalizadores redox citados antes.

5. En lugar de preparar los baños tintóreos poniendo en agua, simultánea o consecutivamente y uno por uno los compuestos azoicos que se han indicado, el agente reductor, el álcali y, eventualmente, sales inorgánicas más o menos neutras, también pueden elaborarse los colorantes y las sales formando preparados pastosos o, de preferencia, secos.

10. Con frecuencia es recomendable teñir en presencia de colorantes de tina (que pueden agregarse, ya sea en mayor cantidad, es decir, como componentes mixtos, ya sea sólo en cantidades catalíticas), pues con ello se aumenta considerablemente la rapidez de tinación. De la misma manera se cataliza también la tinación con
15. adición de ciertos compuestos quinoides carentes de todo carácter de colorantes de tina, por ejemplo derivados de antraquinona y, en particular, la 2-hidroxiantraquinona y la propia antraquinona.

20. Las tinturas que se obtienen con los nuevos colorantes azoicos preparados según este invento aplicándolos por el procedimiento aquí expuesto a los materiales fibrosos, y en particular a los materiales textiles de celulosa, muestran, sobre todo después de enjabonadas en ebullición, excelentes propiedades de solidez
25. a la humedad y especialmente excelente solidez al cloro, buena solidez en el lavado hirviente, buena solidez a la ebullición en sosa, en presencia de agentes de oxidación, muy buena solidez a la intemperia y muy buena solidez a la luz.



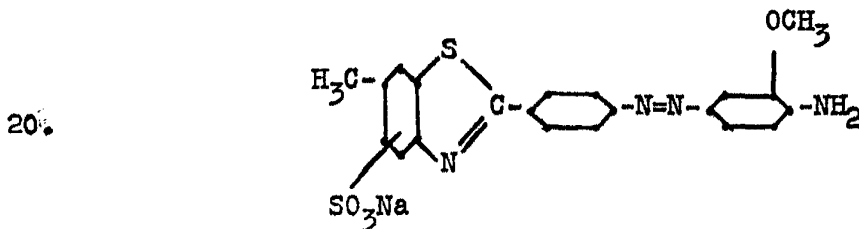
A diferencia del procedimiento tradicional de tinción directa, el procedimiento aquí expuesto presenta con los colorantes reivindicados, la ventaja de aprovecharse considerablemente mejor el colorante.

5. En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están señaladas en grados centígrados.

10. Los colorantes se aíslan en general no como ácidos libres, sino como sales sódicas; pero pueden obtenerse también en forma de otras sales, en particular en forma de sales potásicas o amónicas.

EJEMPLO 1.

15. Agitando y a temperatura de 120 a 130°, se suspenden 47,6 del compuesto de la fórmula



25. en una mezcla de 600 volúmenes de nitrobenzono seco y 60 volúmenes de dietilanilina, Luego se enfría hasta 80° y se añaden 10,1 partes de dicloruro de ácido tereftálico.

317812

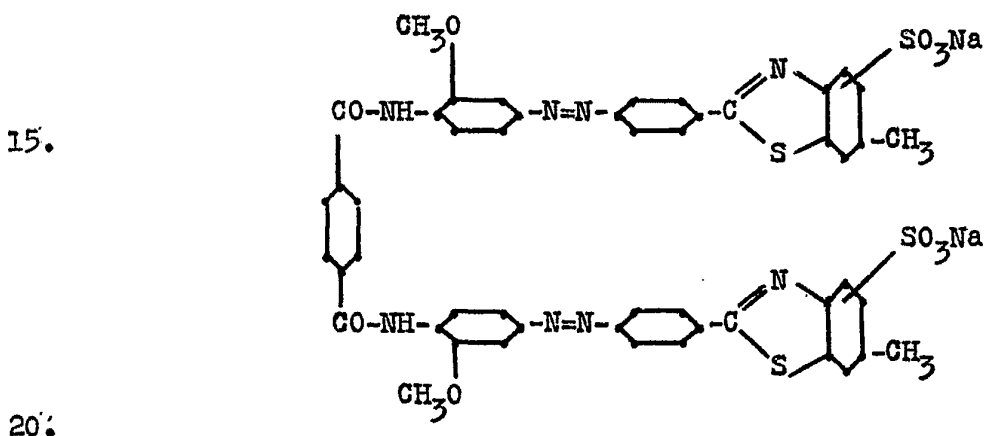


2

Se agita la mezcla reaccional a 80-85° durante 9 horas y a continuación se aísla por filtración el colorante cristalizado y se le lava con nitrobenceno, benceno y alcohol. Luego se suspende el colorante en 3500 partes de agua, a temperatura de 80 a 90° y agitando muy bien,

5. Mediante adición de solución de hidróxido sódico se ajusta el pH a 10 y se agita bien el conjunto durante una hora en estas condiciones. Seguidamente se ajusta el pH a 8 por adición de ácido clorhídrico y se evapora hasta sequedad la suspensión fina. Se obtienen así 52,2 partes del nuevo colorante azoico de la fórmula

10.



50 partes del colorante azoico así obtenido se muelen en un molino de bolas junto con 50 partes de la sal disódica del ácido dinaftilmetandisulfónico en

25. unas 1000 partes de agua. La pasta colorante así obtenida se concentra luego hasta sequedad, con lo que se origina un preparado colorante que contiene 50 partes de pigmento colorante.



26 SP

- 2 partes de este preparado colorante se disuelven con 500 partes de agua caliente y se vierten en el baño tintóreo que contiene 3500 partes de agua y 20 partes de solución de hidróxido sódico al 30%. Se añaden,
5. a temperatura de ebullición, 12 partes de hidrosulfito sódico y se tina a dicha temperatura durante 10 minutos. Luego se introducen en el baño tintóreo límpido, prácticamente incoloro, 100 partes de algodón, a 70°, y se tiñe durante 3/4 hora a esta temperatura. Al cabo de 10
10. minutos de tinción se añaden al baño tintóreo 20 partes de cloruro sódico. Luego se saca del baño el algodón, se le oxida al aire, se le neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga primeramente con agua caliente y luego con agua fría y se le seca. Se obtiene
15. una tintura vigorosa de un amarillo verdoso, con excelentes propiedades de solidez, en particular solidez al lavado hirviente, solidez a la ebullición en sosa con agentes de oxidación, solidez al cloro, solidez a la luz y solidez a la intemperie.
20. Si se tiñe con este colorante sin agente reductor, se obtiene una tintura muchísimo más débil.
- Con iguales buenos resultados puede efectuarse la oxidación no con aire, sino con los agentes de oxidación usuales en la tintorería de tina; por ejemplo, con
25. 2 a 4 g por litro de perborato sódico, a temperatura de 50 a 70° aproximadamente, o con 0,5 a 1 de cc por litro de superóxido de hidrógeno al 30 a 40%, a temperatura de 30 a 60° aproximadamente.

317812



EJEMPLO 2.

A temperatura de 80 a 90^o, se suspenden en 300 partes de tetrametilensulfona (sulfolano), seca, 9.5 partes del compuesto de la fórmula citada en primer lugar en el ejemplo 1. Luego se agregan 2 partes de dicloruro de ácido tereftálico. Se agita la mezcla reaccional durante 4 horas a temperatura de 100 a 110^o y 4 horas más a temperatura de 120 a 125^o. Luego se aísla por filtración el colorante que ha cristalizado, se le suspende en 1500 partes de agua a temperatura de 80 a 90^o, y se ajusta el pH a 9,5 con solución de hidróxido sódico. Después de añadir 150 partes de cloruro sódico, se aísla por filtración el colorante precipitado y se le lava con un poco de agua. A continuación se seca en vacío. El nuevo colorante azoico corresponde a la fórmula indicada en el ejemplo 1.

2 partes de este colorante se suspenden, hirviendo, en 500 partes de agua. Se vierte la suspensión amarilla en una solución, calentada a 100^o, de 20 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y 12 partes de hidrosulfito sódico en 3500 partes de agua. Se introducen en este baño tintóreo, a 100^o, 100 partes de algodón bien humectado y se tiñe durante 45 minutos a 100^o. Al cabo de 10 minutos de tinción, se agregan 10 partes de cloruro sódico. Luego se saca el algodón del baño, se le oxida al aire, se le neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga en agua caliente y agua fría y se

317812_{2A}



5. le seca. Se obtiene una tintura vigorosa de un amarillo verdoso brillante, que es sólida al lavado hirviente, sólida a la ebullición en sosa en presencia de agentes de oxidación y sólida al cloro. La solidez a la luz y a la intemperie es excelente.

10. Si se emplea el nuevo colorante azoico por el procedimiento tintóreo que se ha expuesto aquí, pero sin agente de reducción, se obtiene una tintura muchísimo más débil y rojiza, de malas propiedades de solidez, que resulta inutilizable para los fines prácticos. Resulta una tintura muy parecida cuando se emplea este colorante por el procedimiento normal de tinción directa.

EJEMPLO 3.

15. A temperatura de 120 a 130° y agitando, se suspenden 71,4 partes del compuesto de la fórmula citada primeramente en el ejemplo 1 en una mezcla de 900 volúmenes de nitrobenzeneo seco y 90 de dietilanilina. Luego se enfría la suspensión hasta 80° y se añaden 2,15
20. partes de cloruro de tereftaloílo. Se agita la mezcla a temperatura de 80 a 90° durante 9 horas, se aísla por filtración el colorante cristalizado, se le lava con nitrobenzeneo, benzeneo y alcohol y se le seca en vacío. Se obtienen así 75,7 partes de un nuevo colorante azoico, que
25. en forma de su sal sódica corresponde a la fórmula indicada en el ejemplo 1.

2 partes de este colorante se deslíen con 2,5 partes de alcohol y 5000 partes de agua caliente y se disuelven en 10 minutos de ebullición. Luego se vier-

317812



5. te esta suspensión en el baño tintóreo, que está cargado con 3465 partes de agua caliente, 20 partes de solución al 30% de hidróxido sódico y 12 partes de hidrosulfito sódico, y se tiñe así durante 10 minutos. Luego se introducen en este baño tintóreo, a 70°, 100 partes de algodón bien humectado y se tiñe durante 45 minutos a 70°. Al cabo de 10 minutos de tinción se añaden 20 partes de cloruro sódico. Después de la tinción, se saca el algodón del baño, se le oxida al aire, se le neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga, primeramente en agua caliente y luego en agua fría y se le seca. 10. La tintura así obtenida tiene un matiz puro de amarillo vivo con viso verdoso.

15. EJEMPLO 4.

En un molino de bolas, se muelen con 0,25 partes de 2-hidroxiamtraquinona 5 partes del preparado colorante al 50% obtenido según el párrafo 2º del ejemplo 1. Cuatro partes del preparado colorante así obtenido se sus- 20. penden con 500 partes de agua caliente. Se vierte esta suspensión en un baño tintóreo, calentado a 70°, de 24 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, 15 partes de hidrosulfito sódico y 3439 partes de agua y se tina durante 10 minutos a 70°. Se obtiene inmediatamente una 25. tina débilmente amarilla, transparente e impecable, Se introducen en este baño tintóreo 100 partes de algodón bien humectado previamente y se tiñe durante 3/4 de hora

317812



- a 70°. Al cabo de 10 minutos se añaden al baño tintóreo 20 partes de cloruro sódico. Después de la tinción, se saca el algodón del baño, se le oxida al aire, se le neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga, primeramente con agua caliente y luego con agua fría, y se le seca. Se obtiene una tintura pura de color amarillo verdoso, de intensidad 1/1 aproximadamente del tipo patrón. Las propiedades de solidez, o sea la solidez al lavado hirviente, la solidez a la ebullición en sosa con agentes de oxidación, la resistencia al blanqueo con cloro y la solidez a la luz, son extraordinarias.
- 5.
- 10.

- 29 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 se muelen finamente, en un molino de bolas, sin adición de 2-hidroxiantraquinona. El polvo fino de colorante así obtenido se suspende con 500 partes de agua caliente y se procede a continuación tal como se ha expuesto antes. A diferencia del caso anterior, con este preparado sólo se obtiene, aún después de 10 minutos de tinción, una tina amarilla descolorida y floculenta, La tintura así obtenida es por lo tanto manifiestamente más débil que la realizada con el preparado colorante que se ha descrito en primer lugar.
- 15.
- 20.

Procedimiento Padsteam

En un molino de bolas se muelen finamente

25. 50 partes del colorante azoico obtenido según el ejemplo 1, junto con 50 partes de la sal sódica del ácido dinaf-tilmetandisulfónico en 900 partes de agua. 200 partes de

317812



la pasta colorante al 5% que así se obtiene se suspenden con 800 partes de agua; se hierve la suspensión y se la enfría hasta 25°. Luego se fulardean con este baño de impregnación 100 partes de algodón seco, procediendo de modo que su peso aumente en un 60%, y se intercala un secado de 30 minutos a 60°. Luego se fulardea en un segundo baño (baño de productos químicos), el cual contiene 909 partes de agua, 50 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, 30 partes de sulfoxilato de formaldehido sódico, 10 partes de sulfato sódico anhidro y 1 parte del complejo cobáltico de dimetilglioxima, de la fórmula



e inmediatamente se vaporiza un minuto a 100°, se oxida 30 minutos al aire, se neutraliza, se enjabona a fondo, se lava en caliente y en frío y se seca. La tintura amarilla así obtenida es de colorido vigoroso, tiene excelentes propiedades de solidez, a la ebullición en sosa con agentes de oxidación, solidez al cloro, solidez a la luz y solidez a la intemperie, y es unas 6 veces más intensa que la tintura que, sin agente de reducción, se obtiene de la manera siguiente:

200 partes de la pasta colorante obtenida



- según el párrafo 1º se suspenden con 800 partes de agua y la suspensión se hierve y luego se enfría hasta 25º. En este baño de impregnación se fulardean, igual que antes, 100 partes de algodón seco y se intercala un secado
5. de 30 minutos a 60º. Luego se fulardea en un segundo baño, o sea un baño de productos químicos que contiene 990 partes de agua y 10 partes de sulfato sódico anhidro, e inmediatamente se vaporiza un minuto a 100º, se neutraliza, se enjabona a fondo, se lava en caliente y en frío y se
10. seca. Se obtiene una tintura débil de color amarillo que tira al verde.

E J E M P L O 6.

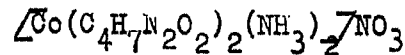
15. Procedimiento de la permanencia en frío

- 200 partes de la pasta de colorante al 5% obtenida según el ejemplo 5, párrafo 1º, se disuelven con 800 partes de agua y la solución se hierve y luego se enfría hasta 25º. En este baño de impregnación se fular-
20. dea tal como se ha descrito en el ejemplo 5, y se intercala un secado intermedio de 30 minutos a 60º. Se fulardea en el segundo baño, que contiene 859 partes de agua, 10 partes de sulfato sódico anhidro, 50 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, 30 partes de sulfoxilato
25. de formaldehído sódico, 1 parte del complejo cobáltico



317812

de dimetilglioxima de la fórmula



5. y 50 partes de trietanolamina, e inmediatamente se arro-
lla el substrato y se le guarda durante 8 horas envuelto
con una hoja de plástico, a 30° y con exclusión del aire.
Luego se oxida al aire durante 30 minutos, se neutraliza,
se enjabona a fondo, se enjuaga en caliente y luego en frío
10. y se seca. La tintura amarilla obtenida es de colorido in-
tenso, tiene excelentes propiedades de solidez, en par-
ticular solidez al lavado hirviente, solidez a la ebulli-
ción en sosa con agentes oxidantes, solidez al cloro y
solidez a la luz y a la intemperie y, en comparación con
15. la tintura sin agente reductor, que se obtiene tal como
se explica a continuación, es unas 6 veces más intensa.

- 200 partes de la pasta de colorante al 5%
empleada en el párrafo anterior se disuelven con 800 par-
tes de agua y la solución se hierve y luego se enfría
20. hasta 25°. En este baño de impregnación se fulardea tal
como se ha descrito, y se intercala un secado intermedio
de 30 minutos a 60°. Se fulardea otra vez en el segundo
baño, que contiene 990 partes de agua y 10 partes de sul-
fato sódico anhídrico, e inmediatamente se arrolla el subs-

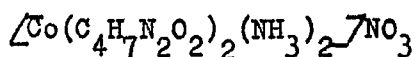


- trato y se le guarda durante 8 horas envuelto en una hoja de plástico, a 30° y con exclusión del aire. Luego se neutraliza, se enjabona a fondo, se enjuaga en caliente y en frío y se seca. Se obtiene una tintura amarilla verdosa, de colorido débil.
- 5.

E J E M P L O 7.

Procedimiento de baño único y vaporización

10. 10 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 se recubren con 904 partes de agua y se hierve. Luego se enfria hasta 25° y se añaden 50 partes de solución de hidroxido sódico al 30%, 30 partes de sulfoxilato de formaldehido sódico, 1 parte del complejo cobáltico de dimetilglioxima de la fórmula
- 15.



- y 5 partes de sulfato sódico anhidro. En este baño de impregnación se fulardean 100 partes de algodón seco, de modo que el peso del género aumente del 60 al 70%, y luego se vaporiza inmediatamente un minuto a 100°. Después de la vaporización se oxida el substrato al aire, se neutraliza, se enjabona a fondo, se lava en caliente y en frío
- 20.
25. y se seca. La tintura de color amarillo brillante que se



obtiene presenta intensidad 1/1, aproximadamente, del tipo patrón y excelentes propiedades de solidez y es unas 5 veces más intensa que la tintura no reducida que se obtiene del modo siguiente:

5. 10 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 se recubren con 935 partes de agua, se hierve, se enfría hasta 25° y luego se añaden 50 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y 5 partes de sulfato sódico anhidro. En este baño de impregnación se fulardean de la manera que se ha descrito 100 partes de algodón seco y luego se vaporiza inmediatamente un minuto a 100°. Después de la vaporización, se neutraliza el substrato, se le enjabona a fondo, se le lava en caliente y en frío y se le seca. La tintura amarilla así obtenida es de colorido muy débil y varía considerablemente durante el enjabonamiento.
- 10.
- 15.

20. Si en este ejemplo se emplean, en lugar de las 10 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1, 200 partes de la pasta de colorante al 5% obtenida según el ejemplo 5, párrafo 1°, y proporcionalmente menos agua, se obtiene resultado muy semejante.

25. Si en este ejemplo, párrafo 1°, se emplea, en lugar de 30 partes de sulfoxilato de formaldehído sódico y 1 parte del complejo cobáltico citado, 20 partes de dióxido de tiourea y se procede tal como allí se ha expues-

317812



- 29 -

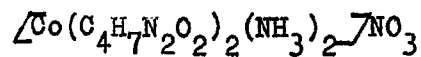
to, se obtiene un resultado igualmente buenol

EJEMPLO 8.

5.

Procedimiento de baño único y permanencia en frío

- Se disuelven 10 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 con 854 partes de agua, se hierve, se enfría hasta 25º, se añaden luego 50 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, 30 partes de sulfoxilato de formaldehído sódico, 1 parte del complejo cobáltico de dimetilglioxima de la fórmula



15. 50 partes de trietanolamina y 5 partes de sulfato sódico anhidro, se fulardea tal como se ha expuesto en el ejemplo 7, se arrolla inmediatamente el substrato y se guarda éste a 30º, envuelto en una hoja de plástico y con exclusión del aire, durante 8 horas. Luego se oxida al aire durante 30 minutos, se neutraliza, se enjabona a fondo, se enjuaga en caliente y en frío y se seca. Esta tinción efectuada con agente reductor da un matiz amarillo verdoso puro, de excelentes propiedades de solidez y unas 3 veces más intenso que el de la tintura sin agente reductor,
- 20.
25. la cual se obtiene como sigue:

317812



- 30 -

- Se disuelven 20 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 con 935 partes de agua caliente, se hierve, se enfria hasta 25° y luego se añaden 50 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y 5 partes de sulfato sódico anhidro. En este baño de impregnación, se fulardea de la manera que ya se ha descrito 100 partes de algodón seco y luego se arrolla éste inmediatamente y se le deja reposar durante 8 horas envuelto en una hoja de plástico, con exclusión del aire. A continuación se neutraliza, se enjabona a fondo, se enjuaga en caliente y en frío y se seca. Se obtiene una tintura amarillillo-verdosa, de colorido débil.
- 5.
- 10.

- Si en este ejemplo se emplean, en lugar de 10 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1, 200 partes de la pasta de colorante al 5% obtenida según el ejemplo 1, párrafo 1°, y proporcionalmente menos agua, se obtiene un resultado muy parecido.
- 15.

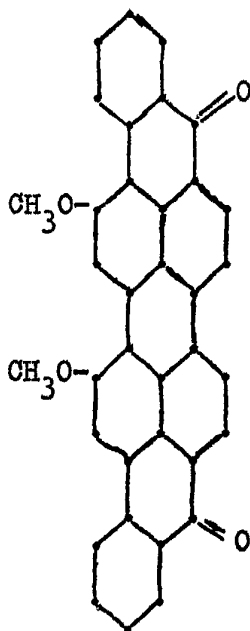
E J E M P L O 9.

20.

Se suspenden con 500 partes de agua a 70° 0,18 partes del colorante según el ejemplo 3, junto con 0,8 partes de una forma microdispersa del colorante de tina de la fórmula



10.



10.

y se añaden 20 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y 12 partes de hidrosulfito sódico. Se tina 10 minutos a 70° y luego se vierte esta solución azul en 3447 partes de agua. Se introducen en este baño tintóreo, a 70°, 100 partes de algodón bien humectado previamente y se tiñe durante 45 minutos a dicha temperatura. Al cabo de 10 minutos de tinción, se agregan al baño tintóreo 20 partes de cloruro sódico. Luego se saca el substrato del baño, se le oxida al aire, se le neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga primeramente con agua caliente y luego con agua fría y se le seca. La



- 32 - 317812

- tintura verdiamarilla brillante que así se obtiene se distingue por extraordinarias características de solidez en el lavado hirviente, solidez a la ebullición en sosa con agentes de oxidación, resistencia al blanqueo con cloro y solidez a la luz y asimismo por relevante solidez a la intemperie.
- 5.

E J E M P L O 10.

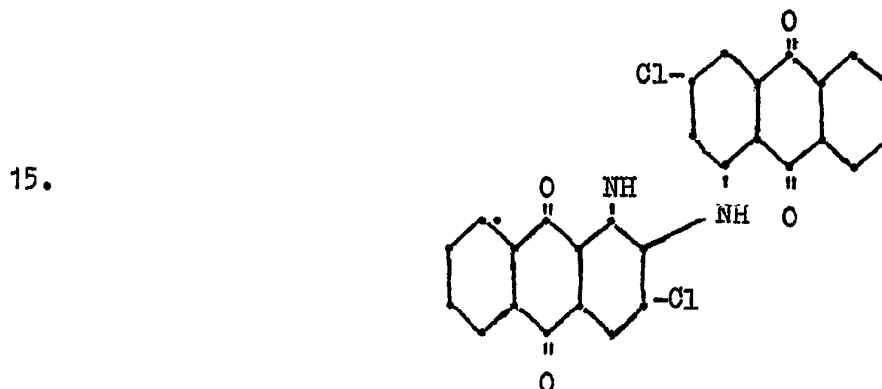
10. 2,5 partes del colorante según el ejemplo 3, junto con 0,09 partes de una forma microdispersa del colorante de tina de la fórmula indicada en el ejemplo 9, se suspenden en 500 partes de agua a 70° y se añaden 20 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y 12 partes de hidrosulfito sódico. Se tina 10 minutos a 70° y se obtiene una solución impecable. Se vierte esta solución en 3446 partes de agua a 70°, se introducen en el baño tintóreo, a 70°, 100 partes de algodón bien humectado previamente y se tiñe durante 45 minutos a dicha temperatura.
15. Al cabo de 10 minutos de tinción, se agregan al baño tintóreo 20 partes de cloruro sódico. Después de teñir durante 45 minutos más, se retira el substrato, se le oxida al aire, se le neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga primeramente con agua caliente
20. y luego con agua fría y se le seca. La tintura verdiamari-
- 25.



5. lla pura obtenida presenta excelentes propiedades de solidez a la humedad (solidez al lavado hirviente, solidez a la ebullición en sosa con agentes de oxidación y resistencia al blanqueo con cloro), así como excelente solidez a la luz.

E J E M P L O 11.

10. 4 partes del colorante según el ejemplo 3 y 0,44 partes de una forma microdispersa del colorante de tina de la fórmula



20. se suspenden con 500 partes de agua a 70° y se añaden 20 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y 12 partes de hidrosulfito sódico. Se tina 10 minutos a 70° y se obtiene una solución impecable. Se vierte esta solución en 3444 partes de agua a 70° y en este baño tintórico se introducen a 70° 100 partes de algodón bien humec-
- 25.



tado previamente y se tiñe durante 45 minutos a dicha temperatura. Al cabo de 10 minutos de tinción, se añaden al baño tintóreo 20 partes de cloruro sódico. Después de teñir durante 45 minutos más, se saca el substrato, se
5. le oxida al aire, se le neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga primeramente con agua caliente y luego con agua fría y se le seca. La tintura verde amarillenta presenta muy buenas propiedades de solidez a la humedad y excelente solidez a la luz.

10.

E J E M P L O 12.

En un molino de bolas, se muelen finamente
2,5 partes del colorante según el ejemplo 1, junto con
15. 2,5 partes del colorante de tina de la fórmula



20.

y 5 partes de la sal disódica del ácido dinaftilmetildisulfónico en unas 50 partes de agua. La pasta colorante así obtenida se evapora luego hasta sequedad.

25.

4 partes de este preparado colorante se sus-

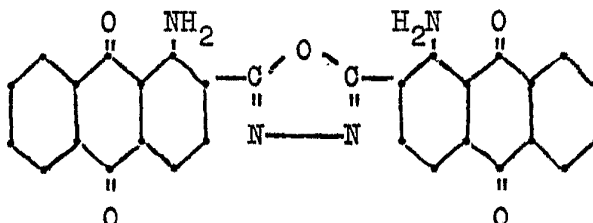


- 35 - 317812

- penden con 1000 partes de agua caliente y se hierve. Se añade esta suspensión a un baño de 24 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, 15 partes de hidrosulfito sódico y 2937 partes de agua y se tina durante 10 minutos
5. a 70°. En este baño tintóreo, límpido y de color violado, se introducen 100 partes de algodón y se tiñe durante 3/4 de hora a 70°. Después de teñir durante 10 minutos, se añaden al baño 20 partes de cloruro sódico. A continuación se saca el substrato del baño, se le oxida al aire, se le
10. neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga primeramente con agua caliente y luego con agua fría y se le seca. Se obtiene una tintura pura de color amarillo anaranjado, que es sólida al lavado hirviente, sólida a la ebullición en sosa con agentes de oxidación
15. y sólida al cloro y que presenta gran solidez a la luz.

E J E M P L O 13.

- En un molino de bolas se muelen finamente
20. 2,5 partes del colorante según el ejemplo 1, junto con 2,5 partes del colorante de tina de la fórmula



- 5. y 20 partes de la sal disódica del ácido dinaftilmetan disulfónico, en unas 50 partes de agua. La pasta colorante así obtenida se evapora luego hasta sequedad.
4 partes de este preparado colorante se tinan de la manera que se ha descrito en el ejemplo 12 y con esta tina se tiñe algodón. Se obtiene un matiz pardo anaranjado, de excelentes propiedades de solidez.
- 10.

E J E M P L O 14.

- 15. En un molino de bolas se muelen 4 partes de colorante azoico del ejemplo 1 con 1 parte de una forma muy fina del colorante según el índice colorimétrico nº 74140.
2 partes de esta mezcla de colorante se recubren con 0,5 partes de alcohol, se suspenden con 500 partes de agua y se hierven. Después de hervir, se vierte la suspensión en un baño tintóreo, cargado con 3446 partes de agua, 20 partes de solución de hidróxido sódico al
- 20.



- 30% y 12 partes de hidrosulfito sódico, y se tina a 70°. Se introducen en el baño tintóreo, a 70°, 100 partes de algodón bien humectado previamente y se tiñe durante 45 minutos a dicha temperatura. Después de 10 minutos de tinción, se añaden al baño tintóreo 20 partes de cloruro +
5. sódico. Luego se saca el substrato del baño, se le oxida al aire, se le neutraliza, se le enjabona a fondo en ebullición, se le enjuaga en caliente y en frío y se le seca. Se obtiene una tintura verdiamarilla, muy pura y
10. que cunde. La solidez a la luz, al lavado hirviente y a la ebullición con agentes de oxidación es buena.

EJEMPLO 15

Procedimiento Padsteam

- En un molino de bolas se muelen finamente 17 partes del colorante azoico obtenido según el ejemplo 1 y 33 partes del colorante de tina de la fórmula indicada en el ejemplo 9, con adición de 50 partes de sal sódica de ácido dinaftilmetandisulfónico en 900 partes de agua.
- 15.

- 200 partes de la pasta colorante al 5% así
20. obtenida se suspenden con 800 partes de agua, se hierve la suspensión y se la enfría hasta 25°. En este baño de impregnación se fulardean 100 partes de algodón seco, procediendo de manera que el peso del género aumente del 60 al 70%, y se intercala un secado de 30 minutos a 60°.
25. Luego se fulardea del mismo modo en un segundo baño que contiene 860 partes de agua, 80 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, 50 partes de hidrosulfito sódico

317812



- y 10 partes de sulfato sódico anhidro, se vaporiza continuamente 1 minuto a 100°, se oxida con 4 cc de peróxido de hidrógeno de 30 a 40% por litro de agua, se enjuaga, se neutraliza, se enjabona en ebullición, se enjuaga en caliente y en frío y se seca. Se obtiene una tintura verdiamarilla brillante, de excelentes propiedades de solidez.
- 5.

E J E M P L O 16

Procedimiento Padsteam

10. En un molino de bolas se muelen finamente 9,5 partes del colorante azoico obtenido según el ejemplo 1 y 40,5 partes del colorante de tina de la fórmula indicada en el ejemplo 9, con adición de 50 partes de sal disódica de ácido dinaftilmetandisulfónico, en 900 partes de
15. agua.
- 200 partes de la pasta colorante al 5% así obtenida se suspenden con 800 partes de agua; se hierve la suspensión y se enfría ésta 25°. En este baño de impregnación se fulardean 100 partes de algodón seco, procediendo de modo que el peso del género aumente en 60 a 70%, y se intercala un secado de 30 minutos a 60°. Luego se fulardea del mismo modo en un segundo baño que contiene
20. 860 partes de agua, 80 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, 50 partes de hidrosulfito sódico y 10 partes
25. de sulfato sódico anhidro, se vaporiza continuamente un minuto a 100°, se oxida con 3 cc de peróxido de hidrógeno al 30-40% por litro de agua, se enjuaga, se neutraliza,

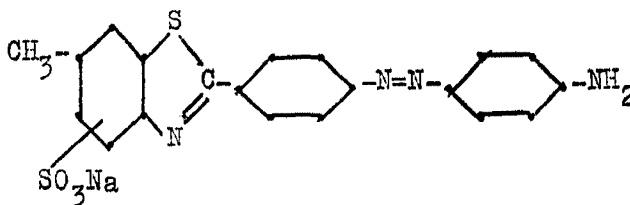
317812



se enjabona en ebullición, se enjuaga en caliente y en frío y se seca. Se obtiene una tintura verdiamarilla brillante, de excelentes propiedades de solidez.

EJEMPLO 17

5. A temperatura de 120 a 130° y agitando, se suspenden 13,4 partes del compuesto de la fórmula



10.

en una mezcla de 200 volúmenes de nitrobenzeno seco y 20 volúmenes de dietilanilina. Luego se enfria hasta 70° y se añaden 3 partes de cloruro de tereftaloilo. Se mantiene la mezcla reaccional a temperatura de 80 a 90°

15. durante 17 horas, se aísla por filtración el colorante cristalizado y se le lava con nitrobenzeno, benceno y alcohol. Luego se suspende el colorante en unas 1000 partes de agua, agitando bien y a temperaturas de 80 a 90°.

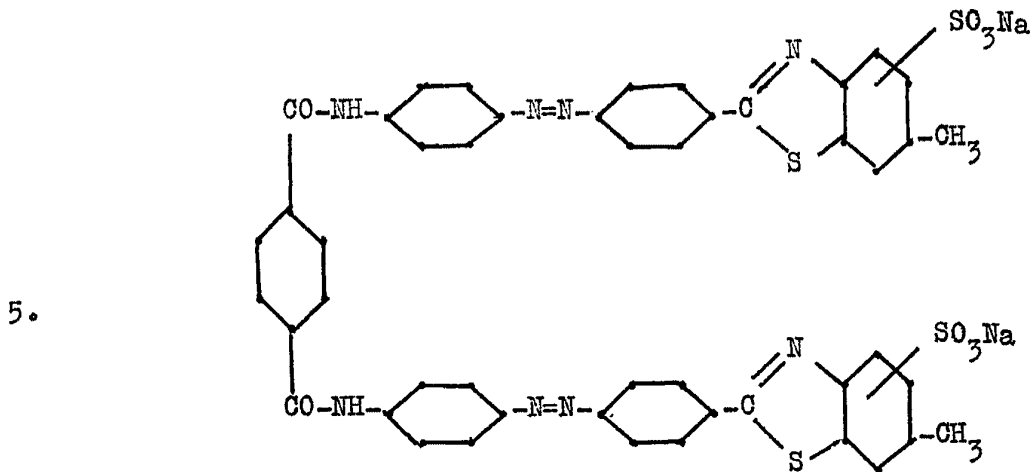
Mediante solución de adición de hidróxido sódico se ajusta

20. el pH de la suspensión a 10 y en estas condiciones se agita^{bien} el conjunto durante 3 horas. A continuación se ajusta el pH a 8 por adición de ácido clorhídrico y se evapora hasta sequedad la suspensión fina. El nuevo colorante azoico



317-42

así obtenido corresponde a la fórmula



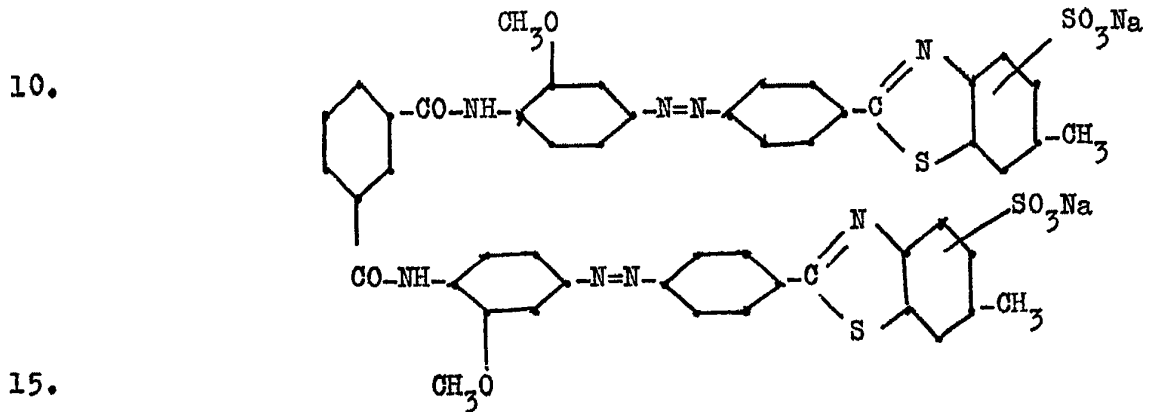
2 partes de este colorante se recubren con 0,6 partes de alcohol, se hace una suspensión con 500 partes de agua y se hierve. Después de hervir, se vierte la suspensión en un baño tintóreo cargado con 3446 partes de agua, 20 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y 12 partes de hidrosulfito sódico y se tina a 80°. A esta temperatura se introducen en el baño tintóreo 100 partes de algodón bien humectado previamente y se tiñe durante 45 minutos a 80°. Después de 10 minutos de tinción, se añaden al baño tintóreo 20 partes de cloruro sódico. Después de teñir, se oxida al aire, se neutraliza, se enjabona a fondo en ebullición, se enjuaga en caliente y en frio y se seca. Se obtiene una tintura amarilla verdosa, muy pura. La solidez a la luz es muy buena. En el lavado hirviente, la ebullición en sosa con agentes



oxidantes y el blanqueo con cloro, se obtienen extraordinarios coeficientes de solidez.

E J E M P L O 18

Si en el ejemplo 1 se emplea, en lugar de las 2 partes de dicloruro de ácido tereftálico, la misma cantidad de dicloruro de ácido isoftálico, se obtiene el colorante de la fórmula



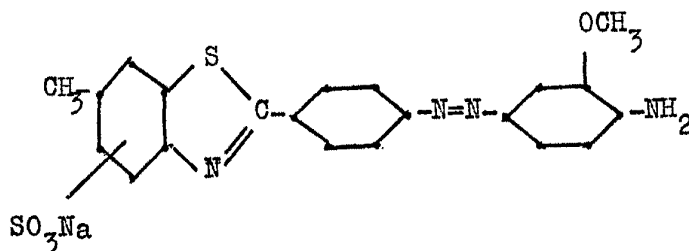
Si se tiñe algodón según la prescripción tintórea expuesta en el ejemplo 2, pero a 90° y con 6 partes de dióxido de tiourea en lugar de 12 partes de hidrosulfito sódico y con adición de 80 partes de cloruro sódico, se obtiene con este colorante una tintura amarilla verdosa de buenas propiedades de solidez.



E J E M P L O 19

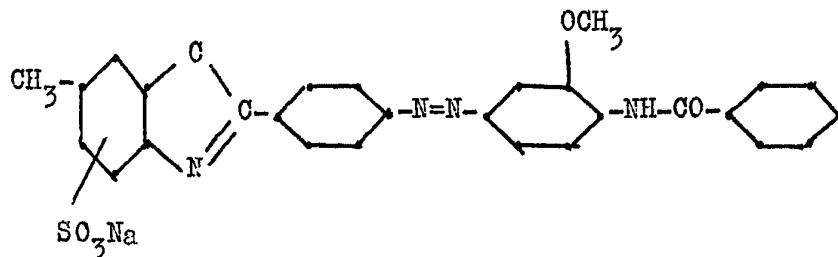
A temperatura de 120 a 130° y agitando, se suspenden 47,6 partes del compuesto de la fórmula

5.



10. en una mezcla de 700 volúmenes de nitrobencono seco y 150 volúmenes de dietilanilina. Después de enfriar hasta 20°, se agregan 28,1 partes de cloruro de benzoílo y se agita durante 19 horas a temperatura de 20° a 25°. Se aísla por filtración el producto de la condensación,
15. cristalizado en agujetas finas, y se le lava con benceno, alcohol y acetona. Luego, a temperatura de 80 a 90° y agitando bien, se suspende el colorante en 4000 partes de agua y se ajusta el pH de la suspensión a 10 por adición de lejía sódica. En estas condiciones, se agita el conjunto durante 2 horas. Luego se ajusta el pH a 8 por adición de ácido clorhídrico, se agregan 200 partes de cloruro sódico y se aísla el colorante por filtración. El nuevo colorante azoico así obtenido tiene la fórmula
- 20.

317812



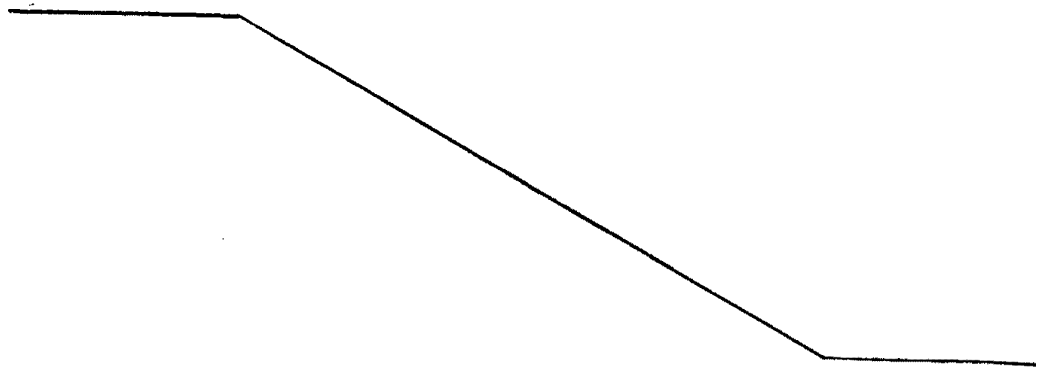
5. 10 partes de este colorante se disuelven, hirviendo, en 1000 partes de agua. Se enfría la solución hasta la temperatura ambiente y con ella se fulardea, de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 5, un tejido de algodón. Se intercala luego en secado, se vuelve a fulardear en el baño
10. de productos químicos expuesto en el Ejemplo 5, se vaporiza 1 minuto a 100°, se oxida 30 minutos al aire, se neutraliza, se enjuaga a fondo y se seca. Se obtiene una tintura amarilla de intenso colorido, el doble que el de una tintura semejante sin agente de reducción, que se obtiene de la manera
20. siguiente:
- Se fulardea, en un baño de productos químicos que sólo contiene 10 g/litro de sulfato sódico anhidro y ningún agente de reducción, el tejido de algodón impregnado con la solución de colorante descrita antes y secado y se procede
25. en lo demás tal como se ha expuesto anteriormente. Se obtiene una tintura amarilla de poco rendimiento.

317812



E J E M P L O 20

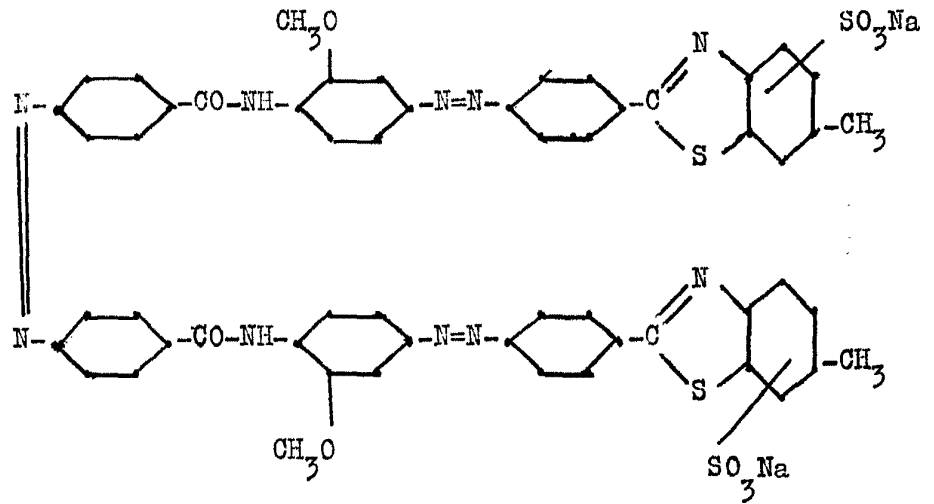
- A temperatura de 110 a 120° y agitando, se suspenden 9,5 partes del compuesto de la fórmula expuesta primeramente en el Ejemplo 19 en una mezcla de 150 volúmenes de
5. nitrobenzeno seco y 11 volúmenes de dietilanilina. Luego se enfría hasta 50° y se añaden 3,1 partes de bicloruro de ácido azobencen-4,4'-dicarboxílico. Se mantiene el conjunto a temperatura de 50 a 55° durante 23 horas y luego se aísla por filtración el colorante que ha cristalizado y se le
10. suspende, agitando bien y a temperatura de 80 a 90°, en 2000 partes de agua. Se ajusta el pH de la suspensión a 10 por adición de solución de hidróxido sódico y en estas condiciones se agita bien el conjunto durante 45 minutos. Luego se ajusta el pH a 8 por adición de ácido clorhídrico, se
15. agregan 100 partes de cloruro sódico, se aísla por filtración el colorante precipitado, se le lava con un poco de agua fría y se le seca en vacío. El nuevo colorante azoico así obtenido corresponde a la fórmula



317812



5.



10.

10 partes de este colorante, en forma de polvo muy fino, se deslíen con un poco de aceite de rojo turquí, se recubren con 1000 partes de agua caliente y se disuelven en ebullición. Con la suspensión caliente y muy fina que así se obtiene se fulardea, de la manera que se ha descrito

15.

en el Ejemplo 5, un tejido de algodón y luego se intercala un secado y se procede en lo demás tal como allí se ha expuesto. Después de enjabonar en ebullición, se obtiene una



- tintura amarilla que cunde y que es de 5 a 6 veces más intensa que una tintura sin agente reductor, efectuada tal como se indica más abajo. Las propiedades de solidez, como solidez al lavado hirviente, solidez a la ebullición en sosa con agentes de oxidación, resistencia al blanqueo con cloro y solidez a la luz, son muy buenas. El enjabonamiento no produce ningún cambio de matiz en la tintura.
- 5.

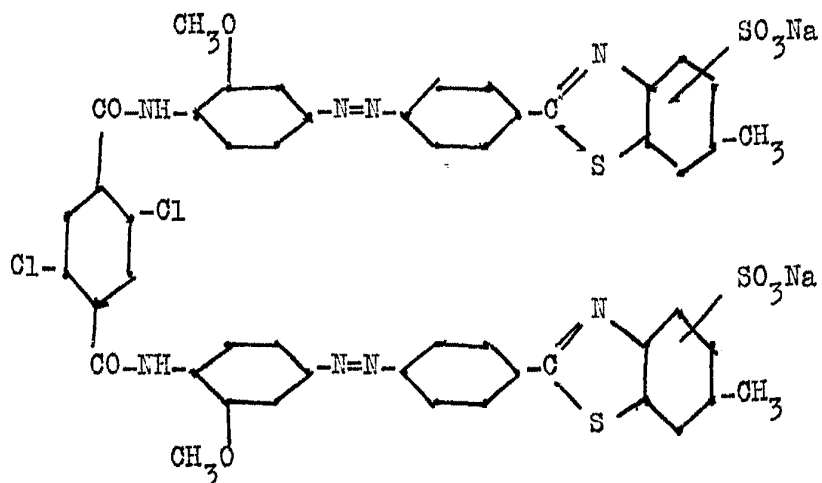
- Se fulardea el tejido de algodón, impregnado con la suspensión de colorante descrita antes y secado, en un baño de productos químicos que sólo contiene 10 g por litro de sulfato sódico anhidro y ningún agente reductor y se procede en lo demás tal como se ha expuesto en el Ejemplo 5. Se obtiene una tintura amarilla de colorido débil, que con el enjabonamiento experimenta un evidente cambio de matiz.
- 10.

15. E J E M P L O 21

- Si en el Ejemplo 1 se emplea, en lugar de 10,1 partes de cloruro de tereftaloílo, la cantidad equivalente de cloruro de 2,5-dicloro-tereftaloílo, con un período de reacción de 20 horas, y se aísla tal como está descrito en el Ejemplo 20 el colorante originado, se obtiene el nuevo colorante azoico de la fórmula
- 20.



5.



10.

Empleando este colorante por el procedimiento Padsteam que se ha descrito en el Ejemplo 20, se obtiene con él una tintura verdiamarilla de colorido intenso, que no experimenta cambio de matiz con el enjabonamiento.

15.

En cambio, si se realiza el procedimiento Padsteam allí descrito de modo que el baño de productos químicos contenga solamente 10 g por litro de sulfato sódico anhidro y ningún agente reductor, se obtiene una tintura anaranjada turbia y de colorido débil, que con el enjabonamiento experimenta un viraje de color muy intenso hacia el amarillo.

20.

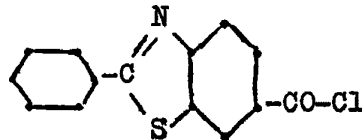
rillo.



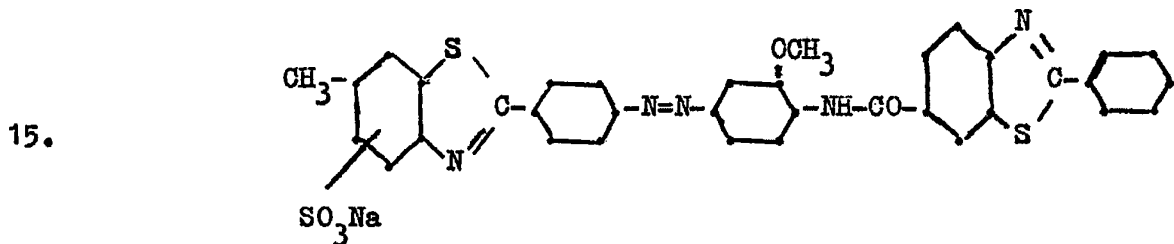
317812

EJEMPLO 22.

5. A temperatura de 110 a 120° y agitando, se suspenden 4,8 partes del compuesto de la fórmula expuesta en primer lugar en el ejemplo 19 en una mezcla de 100 volúmenes de nitrobenzono seco y 6 partes de dietilanilina. Después del enfriamiento hasta 20°, se incorporan 3,3 partes del cloruro de ácido de la fórmula



10. y se mantiene la mezcla reaccional a temperatura de 20 a 25° durante 1 hora, de 40 a 45° durante 4 horas y de 80 a 85° durante 1 hora. Se aísla por filtración el colorante, que ha cristalizado en plaquitas, y se le lava con benceno y alcohol. La elaboración ulterior se realiza de manera análoga a la del ejemplo 20. El colorante azoico así obtenido corresponde a la fórmula



10 partes del colorante así obtenido se muelen finamente, en un molino de bolas, junto con 10 partes de sal

317812

24

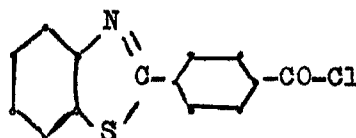


disódica de ácido dinaftilmetandisulfónico, en 90 partes de agua.

5. 100 partes de la pasta de colorante al 10% que así se obtiene se suspenden, hirviendo, en 900 partes de agua. Se enfría la suspensión hasta 25° y se tinte con ella, por el procedimiento Padsteam descrito en el ejemplo 5, un tejido de algodón. Se obtiene una tintura amarilla verdosa, que es más del 100% más intensa que una tintura sin agente reductor.
10. Si en cambio se realiza el procedimiento Padsteam ahí descrito con un baño de productos químicos que contenga solamente 10 g por litro de sulfato sódico anhidro y ningún agente reductor, se obtiene una tintura de colorido débil, que con el enjabonamiento adquiere un matiz notablemente más rojizo.
15. El cloruro de ácido 2-fenilbenzotiazol-carboxílico empleado en este ejemplo puede obtenerse, por ejemplo, por condensación de clorhidrato de 2-amino-5-carboxitiofenol con cloruro de benzoilo en piridina y transformación del ácido 2-fenilbenzotiazol-carboxílico originado en cloruro de ácido con pentacloruro de fósforo en clorobenceno.
- 20.

EJEMPLO 23.

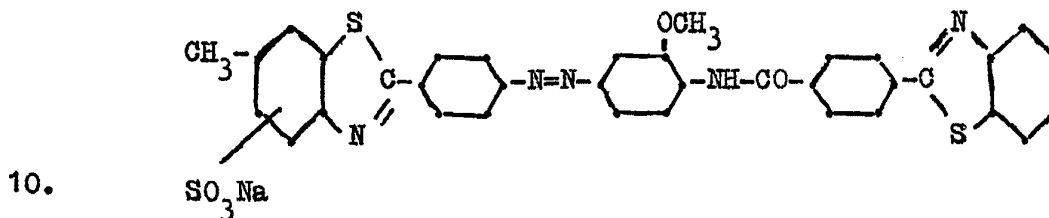
25. Si en el ejemplo 22 se emplea, en lugar del cloruro de ácido fenilbenzotiazol-carboxílico utilizado en él, el de la fórmula



317812



5. se origina, al final de la reacción, una solución algo turbia. Se clarifica esta solución filtrándola, se precipita el colorante en el filtrado por adición de alcohol y se aísla el colorante por filtración. La elaboración ulterior se realiza tal como se ha expuesto en el ejemplo 22. El nuevo colorante azoico así obtenido corresponde a la fórmula



Si se tiñe con este colorante por el procedimiento Padsteam descrito en el ejemplo 22, se obtiene prácticamente el mismo resultado.

15. El cloruro de ácido de 2-(4'-carboxifenil)-benzotiazol empleado en este ejemplo puede obtenerse, verbigracia, de la manera siguiente:

20. Condensación de 2-aminotiofenol con cloruro de p-carbometoxibenzoilo en piridina, para formar 2-(4'-carbometoxifenil)-benzotiazol, saponificación con solución de hidróxido sódico en dioxano, para formar 2-(4'-carboxifenil)-benzotiazol, y transformación en el cloruro de ácido con pentacloruro de fósforo en clorobenceno.

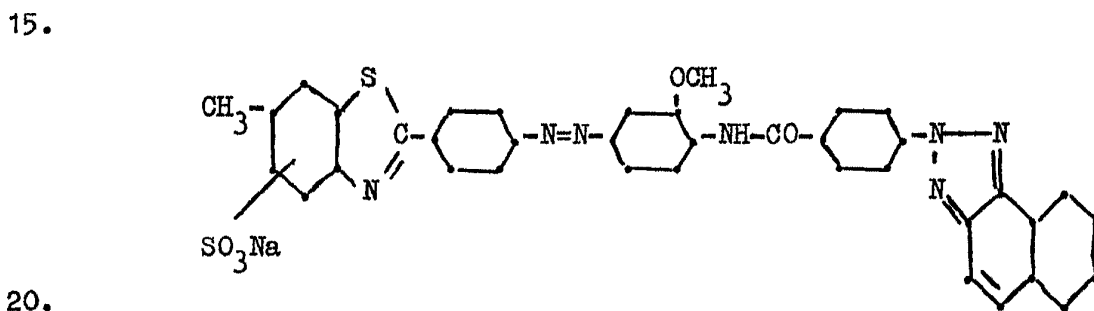
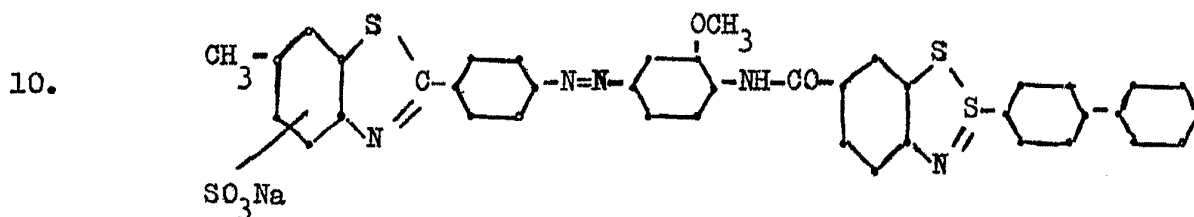
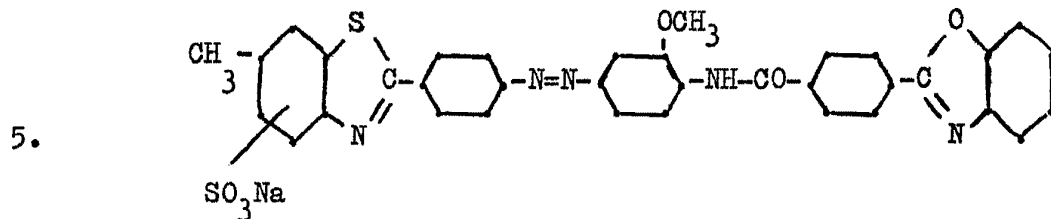
EJEMPLO 24.

25. Empleando los correspondientes cloruros de ácido y procediendo análogamente al método que se ha descrito en

317812



el ejemplo 22, pueden obtenerse los nuevos colorantes azoicos amarillos siguientes:



20.

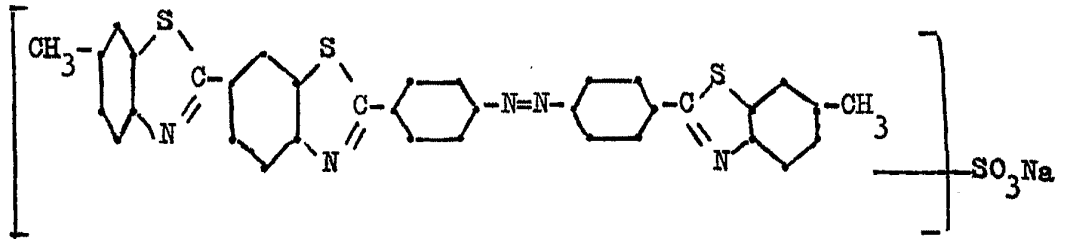
EJEMPLO 25.

Se disuelven en 500 partes de agua, a temperatura de ebullición, 2 partes del colorante de la fórmula

25.



317812



- Se vierte la solución amarilla en una solución, calentada a 100°, de 20 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y 12 partes de hidrosulfito sódico en 3456 partes de agua.
5. En este baño tintóreo se introducen, a 100°, 100 partes de algodón bien humectado y se tiñe durante 45 minutos a 100°. Al cabo de 10 minutos de tinción, se agregan 5 partes de cloruro sódico, y, después de teñir durante 20 minutos más,
10. otras 5 partes de cloruro sódico. Luego se saca el algodón del baño, se le oxida al aire y se le enjuaga a fondo en agua corriente. Se obtiene una tintura intensa de color amarillo dorado, de buenas propiedades de solidez. Si se enjabona esta tintura durante 30 minutos en un baño jabonoso en ebullición, se obtiene una tintura algo más débil-
15. pero que es sólida al lavado con agua hirviente, a la ebullición en sosa con agentes oxidantes y al cloro. La solidez a la luz de esta tintura es excelente.

20. Si se realiza el procedimiento sin adición de agente reductor, se obtienen tinturas notablemente más débiles y con propiedades de solidez considerablemente peores.

El colorante empleado en este ejemplo puede prepararse, verbigracia, como sigue:

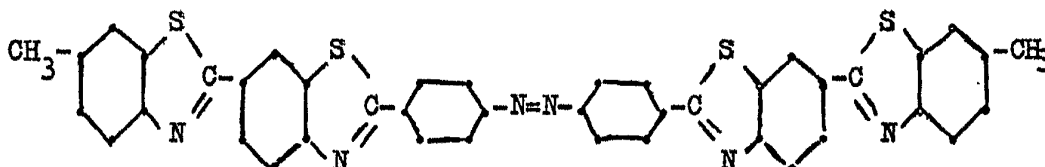
317812

24



5. 6,1 partes de la sal zíncica de 2-(4'-amino-3'-
-mercaptofenil)-6-metil-benzotiazol se calientan en 200
partes de triclorobenceno seco, junto con 3,1 partes de biclo-
ruro de ácido azobencen-p,p'-dicarboxílico y agitando, du-
rante 5 horas a temperatura de 120 a 130° y durante 1 hora
a temperatura de 140 a 150°. El colorante cristalizado se
aisla por filtración y se lava con benceno, alcohol y agua
caliente. Después de secar, se recristaliza el colorante en
nitrobenceno hirviente.
10. 2,4 partes del compuesto así obtenido, de la fór-
mula

15.



20. se incorporan, a la temperatura ambiente, en 200 partes de
oleum de 27% de contenido de SO₃ y, después de la disolu-
ción completa, se agita todavía durante cerca de 1 hora,
a temperatura de 20 a 25°, hasta que resulta límpidamente
soluble en agua una muestra en agua hirviente, después de
25. añadir solución de hidróxido sódico suficiente para que se
origine una reacción débilmente alcalina. Se vierte la mez-
cla reaccional cautamente sobre hielo/agua y se aísla
por filtración el colorante precipitado. La torta del fil-

317212

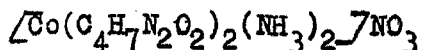
24



tro, húmeda, se disuelve en 500 partes de agua, a temperatura de 70 a 80° y pH 9,5, y se agregan a la solución límpida 40 partes de cloruro sódico. Se aísla por filtración el colorante precipitado y se le seca en vacío.

5. EJEMPLO 26.

80 partes de amarillo directo 29, nº 19.556 del Índice Colorimétrico, se hierven con 819 partes de agua, se disuelven y se enfría la solución hasta 25°. Luego se añaden 50 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, 30 partes de sulfoxilato de formaldehído sódico, 1 parte del complejo cobáltico de dimetilglioxima de la fórmula



15. y 20 partes de sulfato sódico anhidro y se fulardea un tejido de algodón de modo que el peso del género aumente en el 60 a 70%. Después del fulardeo, se enrolla el substrato inmediatamente y durante 8 horas se le guarda a 30° envuelto en una hoja de plástico, con exclusión del aire. A continuación se oxida al aire durante 30 minutos, se neutraliza, se enjuaga y se seca. Se obtiene una tintura amarilla de colorido intenso, tres veces más fuerte que una tintura sin agente de reducción, que se obtiene de la manera siguiente:

25. Se hierven y disuelven 80 partes de amarillo directo 29 con 900 partes de agua. Luego se añaden 20 partes de sulfato sódico anhidro y se fulardea tal como se ha expuesto antes. Después del fulardeo se enrolla el substrato

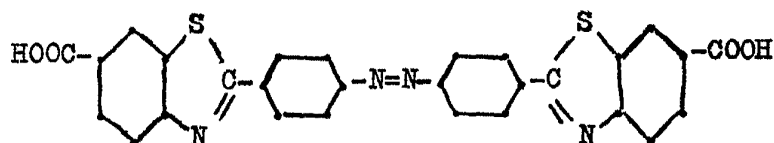


317812 24

- inmediatamente y se le guarda durante 8 horas a 30°, envuelto en una hoja de plástico, con exclusión del aire. A continuación se oxida al aire durante 30 minutos, se neutraliza, se enjuaga y se seca. Se obtiene una tintura amarilla que es tres veces más débil que una tintura con agente reductor.
- 5.

EJEMPLO 27.

- 20 partes de una pasta de colorante al 10%, obtenida por molturación de 1 parte del colorante azoico de la fórmula
- 10.



- con 1 parte de la sal disódica del ácido dinaftilmetandisulfónico y 8 partes de agua en un molino de bolas, se suspenden en 500 partes de agua a temperatura de ebullición. Se vierte la suspensión amarilla en un baño tintóreo cargado con 3450 partes de agua, 20 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y 12 partes de hidrosulfito sódico y se tina a 95°. Se introducen en el baño tintóreo 100 partes de algodón bien humectado y se tinte durante 3/4 horas a 95°. Al cabo de 10 minutos de tinción se agregan al baño 8 partes de sulfato sódico anhidro. Terminada la tinción, se oxida al aire, se neutraliza, se enjabona a fondo en ebullición,
- 15.
- 20.

317812



se enjuaga con agua fría y agua caliente y se seca. Se obtiene una tintura amarilloverdosa intensa, cinco veces más fuerte que una tintura sin agente de reducción, la cual se obtiene como sigue:

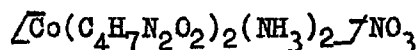
5. 20 partes de la pasta de colorante al 10% que se ha descrito antes se suspenden y se hierven en 500 partes de agua. Se vierte esta suspensión en un baño tintóreo que contiene 3480 partes de agua, se introducen 100 partes de algodón bien humectado y se tinte durante 3/4 de hora a 90°. Al
10. cabo de 10 minutos se añaden al baño tintóreo 8 partes de sulfato sódico anhidro y, después de la tinción, se enjuaga bien, se enjabona a fondo en ebullición, se enjuaga en caliente y en frío y se seca. Se obtiene una tintura amarilla de colorido débil.
15. El colorante empleado en este ejemplo puede, verbigracia, obtenerse como sigue:
- Se disuelven a 80°, en 100 partes de piridina anhidra, 6,1 partes de clorhidrato de ácido 4-amino-5-mercaptobenzoico. Se agregan luego 4,6 partes de bicloruro de ácido
20. azobencen-p,p'-dicarboxílico y se hierve el conjunto en reflujo y con agitación durante 12 horas. Después del enfriamiento de la mezcla reaccional, se aísla por filtración el colorante cristalizado, se le lava con alcohol y con agua y se le seca en vacío.
25. EJEMPLO 28.

Se deslíam y hierven con 980 partes de agua 20 partes del colorante azoico según el índice Colorimétrico, nº 632 (1ª edición), que se obtiene por condensación de 2

317812



- moles de dehidrotio-p-toluidina con 1 mol de ácido dinitro-estilbendisulfónico, y luego se enfría hasta 25°. En este baño se fulardea un tejido de algodón de modo que su peso aumente en el 60 a 70% y se intercala un secado intermedio de 30 minutos a 60°. Luego se fulardea, tal como antes se ha descrito, en el segundo baño, que contiene 899 partes de agua, 20 partes de sulfato sódico anhidro, 50 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, 30 partes de sulfóxido de formaldehído sódico y 1 parte del complejo cobáltico de dimetilglioxima de la fórmula
5. 10.



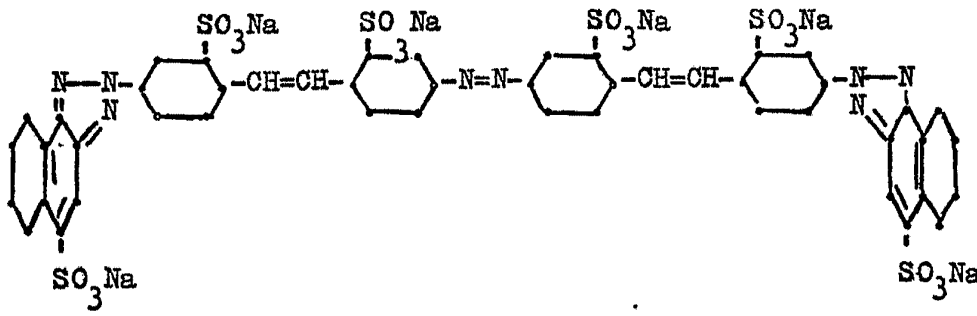
- se enrolla el género inmediatamente y se le guarda durante 4 horas a 30° envuelto en una hoja de plástico, con exclusión del aire. A continuación se oxida al aire durante 30 minutos, se neutraliza, se enjabona a fondo, se enjuaga en caliente y en frío y se seca. Se obtiene una tintura amarillorrojiza intensa, que utilizando el doble de colorante resulta todavía mucho más viva y en comparación con la tintura sin agente reductor es 2 a 3 veces más fuerte. La tintura sin agente reductor es sólo débilmente amarillorrojiza.
15. 20.

EJEMPLO 29.

Se disuelven en 900 partes de agua caliente 40 partes del colorante de la fórmula



317812



- 5. se añaden luego 30 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y 20 partes de hidrosulfito sódico, se tina durante 5 minutos a 95° y se agregan todavía 10 partes de sulfato sódico anhidro. Luego se enfría la solución hasta 30° y se fulardea con ella un tejido de algodón de modo que el peso del género aumente en un 60 a 70%. A continuación se oxida al aire durante 30 minutos y se enjuaga enérgicamente. Se obtiene una tintura de color amarillo de oro intenso, muy vigorosa, es decir, unas 25 veces más intensa que una tintura sin agente reductor.
- 10.
- 15. Sin agente reductor se obtiene una tintura de color amarillo claro, extraordinariamente débil.

EJEMPLO 30.

- 20. Se muelen muy finamente, en un molino de bolas, 14 partes de antraquinona junto con 14 partes de sal disódica del ácido dinaftilmetandisulfónico y 112 partes de agua.

317812 24



14 partes de la pasta antraquinónica al 10% así obtenida se muelen en un molino de bolas con 14 partes del colorante azoico según el ejemplo 1, 14 partes de sal disódica de ácido dinaftilmetandisulfónico y 98 partes de agua.

5. 100 partes de la pasta de colorante al 10% así obtenida se deslíen con 900 partes de agua y se suspenden con un agitador rápido, y con la suspensión se fulardean a 25° 100 partes de substrato de modo que el peso del género aumente en 60 a 70%. Después del fulardeo se intercala un
10. secado de 30 minutos a 60°. A continuación se fulardea como antes en un segundo baño, que contiene 560 partes de agua 50 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, 30 partes de hidrosulfito sódico, 10 partes de sulfato sódico anhidro y 50 partes de trietanolamina, se vaporiza continuamente a 100° durante 1 minuto, se oxida con 50 partes de perborato sódico en 950 partes de agua a unos 60°, se enjuaga, se neutraliza, se enjabona en ebullición, se enjuaga en caliente y en frío y se seca. Se obtiene una tintura amarilla abundante, que es tres a cuatro veces más intensa que
15. una tintura igual, obtenida exactamente como aquí se ha descrito pero sin hidrosulfito sódico.
- 20.

25. Si se emplea en este ejemplo, en lugar de la pasta antraquinónica al 10% citada, la misma cantidad de una pasta al 10% de 2-hidroxiantraquinona, obtenida de la misma manera, y se tñe tal como se ha expuesto, se obtiene el mismo buen resultado.

Si en cambio se emplean 100 partes de una pasta de colorante al 10% que contiene solamente el colorante azoico y ninguna antraquinona ni 2-hidroxiantraquinona y se

317812 24 S



procede tal como se ha expuesto en este ejemplo, párrafo 3^a, se obtiene una tintura amarilla que es unas tres veces más débil que la que se obtuvo en presencia de los compuestos que se han mencionado.

317812

24



N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 12505/64 del 25 de septiembre de 1964 y Nº 12018/65 del 26 de agosto de 1965, existiendo en ambas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para teñir celulosa natural o regenerada, con compuestos monoazoicos o poliazoicos orgánicos, resistentes a la corrosión en medio alcalino, exentos de quinonas policíclicas tinables, de grupos hidroxílicos ácidos, de grupos nitro, de grupos amino y de grupos ureido y que contienen por lo menos uno, y por puente azoico a lo sumo dos, grupos sulfo, sulfato o carboxilo, amén de presentar en estado parcialmente reducido gran poder de fijación, caracterizado por efectuarse una etapa, por lo menos, del procedimiento en medio alcalino y en presencia de un agente de reducción fuerte que reduce un grupo azoico, por lo menos, a la etapa hidrazoica, y por reoxidarse a continuación el colorante sobre la fibra, reconvirtiéndolo en el compuesto azoico.

10.

15.

20.

2. Procedimiento para teñir celulosa natural o regenerada, con colorantes azoicos exentos de quinonas policíclicas tinables, de grupos hidroxílicos ácidos, de grupos

317812

24



- amino, de grupos ureido y de grupos nitro y que, junto a un anillo heterocíclico de cinco miembros, que puede contener los heteroátomos O y/o N y/o S, de preferencia un anillo tiazólico, oxazólico, imidazólico, oxidiazólico o triazólico, presentan otros más de tales anillos y/o un grupo estilbénico o un grupo carbonamídico, además de contener 1 a 3 (de preferencia, 2) grupos azoicos y, por grupo azoico, 1 a 2 grupos sulfo, sulfato o carboxilo, caracterizado por efectuarse una etapa, por lo menos, del procedimiento en medio acuosoalcalino y en presencia de un agente de reducción fuerte que reduce un grupo azoico, por lo menos, a la etapa hidrazoica, y por reoxidarse a continuación el colorante sobre la fibra, reconvirtiéndolo en el compuesto azoico.
- 5.
- 10.
15. 3. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, en concepto de agente de reducción, hidrosulfito sódico y/o dióxido de tiourea.
20. 4. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, como agente de reducción, derivados de ácido alfa-hidroxi- α -alcanosulfónico, preferentemente junto con catalizadores redox que son complejos queláticos o quelatos de metales de transición polivalentes cuyo grado de valencia más bajo en el complejo no es el más estable.
- 25.



5. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por teñirse por el método de extracción, en tintura prolongada, o por el método de fulardeo.

5.

6. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por teñirse en presencia de colorantes de tina.

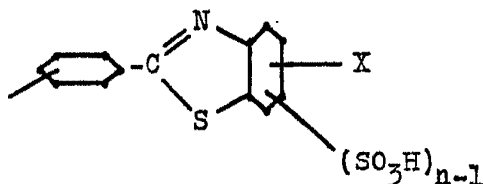
10.

7. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por teñirse en presencia de derivados antraquinónicos carentes de todo carácter de colorantes de tina, particularmente de 2-hidroxiantraquinona o antraquinona.

15.

8. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por emplearse colorantes azoicos que presentan, una vez por lo menos, un radical 2-arylbenzotiazólico, 2-arinftiazólico, de preferencia un radical de la fórmula

20.




25.

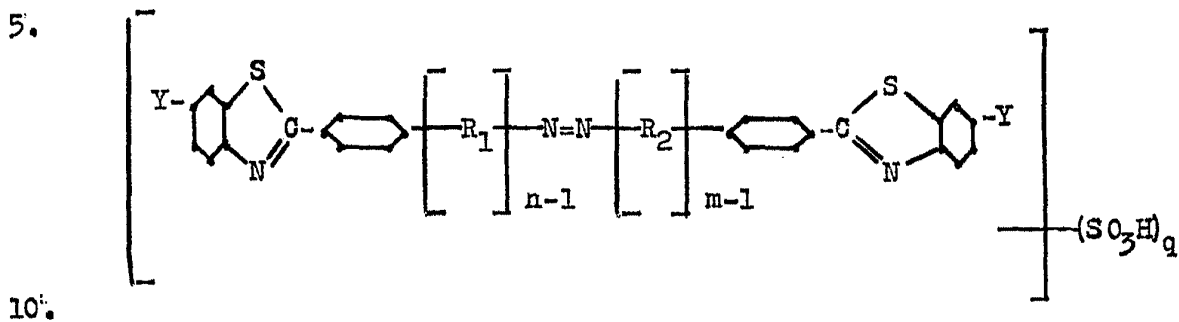
donde

X significa -H o -CH₃ y

n significa 1 o 2.

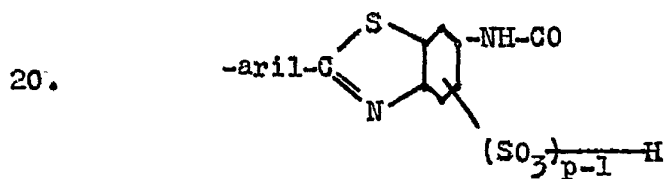
317812 24 

9. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse los colorantes azoicos de la fórmula



donde

- Y significa -H o -CH₃,
- n y m significan 1 o 2 y
15. R₁ y R₂ significan un puente aroilamino, aril-NH-CO, 2-arilbenzotiazol, 2-aril-6-carbonilaminobenzotiazol o



- ligado directamente al átomo de nitrógeno del grupo azoico por un radical arílico, o un enlace directo,
25. o bien los respectivos compuestos azoxi,

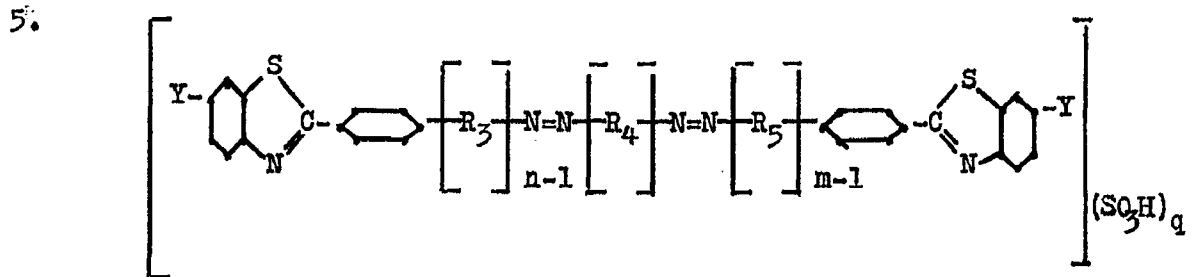
donde

n y m, o respectivamente R₁ y R₂, son de preferencia iguales, p significa 1 o 2 y q significa un número por valor de 1 a 4,

317812²⁴S



10. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por emplearse los colorantes azoicos de la fórmula



donde

15.

R_3 y R_5 significan un puente aroilamino o aril-NH-CO, ligado directamente al átomo de nitrógeno del grupo azoico por un radical arílico, y

R_4 significa un puente, ligado de la misma manera, estilbenilénico o de diarilamida de ácido dicarboxílico aromático o heterocíclico, en tanto que

20.

n y m significan 1 o 2,

o bien los respectivos compuestos azoxi,

donde

n y m , o respectivamente R_3 y R_5 , son de preferencia iguales, mientras q significa un número por

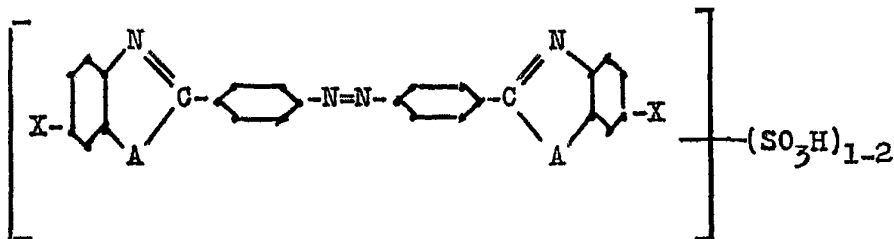
25.

valor de 2 a 4,



11. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por emplearse los compuestos azoicos de la fórmula

5.



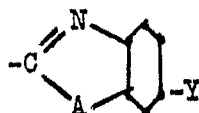
10.

donde

A significa un puente -S-, -O- o -NH-,

15.

X significa -H, -CH₃, -COOH o



20.

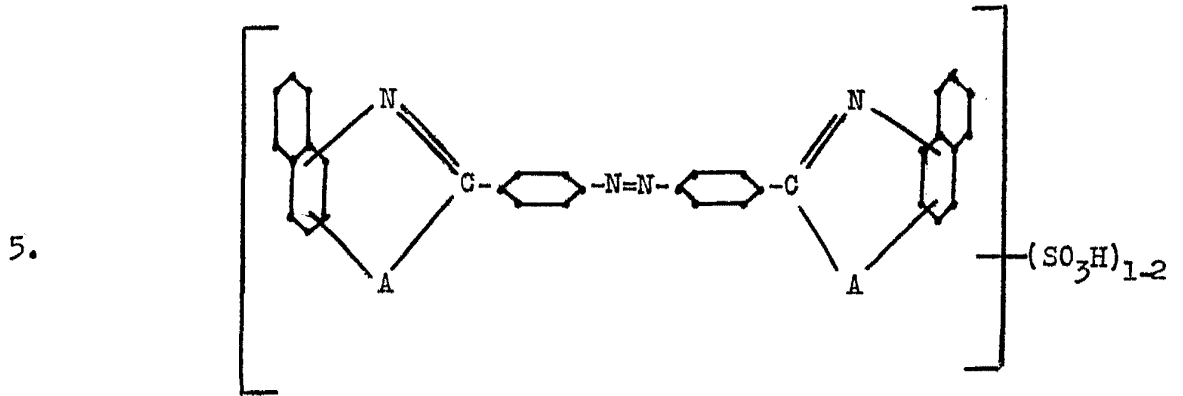
e Y significa -H o CH₃,

o bien los respectivos compuestos azoxi.

25.

12. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por emplearse los compuestos azoicos de la fórmula

317812



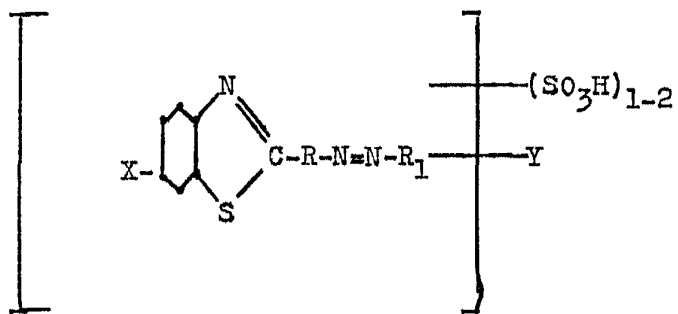
10.

donde A tiene el significado expuesto antes,
o bien los respectivos compuestos azoxi.

15.

13. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por emplearse los colorantes azoicos de la fórmula

20.



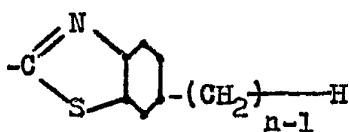
25.

donde

X significa -H, -CH₃, -COOH o



317812



5.

donde

(n = 1 o 2)

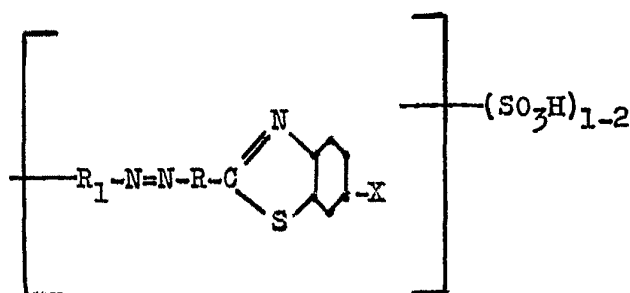
R significa un radical bencénico,

R₁ significa un radical arílico e

10.

Y significa un grupo acilamino o el radical (ligado a R₁ por un puente de diamida de ácido dicarboxílico aromático) de la fórmula

15.



20.

o respectivamente el correspondiente radical azoxi,
donde R₁, R y X tienen el significado expuesto antes, en tanto que ambas R, R₁ y X son, de preferencia, iguales;

25.

o bien los respectivos compuestos azoxi.



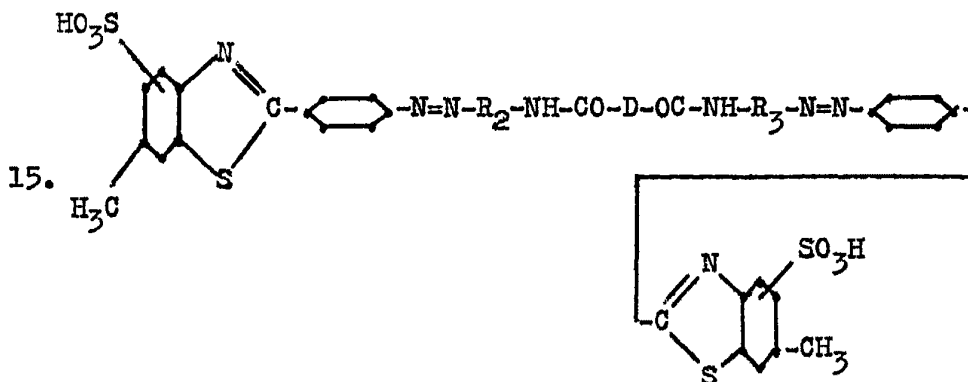
317812

14. Procedimiento como se define en la reivindicación 13, caracterizado por emplearse los colorantes azoicos que contienen un puente de diamida de ácido dicarboxílico aromático y, por radical benzotiazólico, un grupo de ácido sulfónico.

5.

15. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 13 y 14, caracterizado por emplearse los colorantes azoicos de la fórmula

10.



20.

donde

R₂, R₃ y D significan un radical bencénico, tiofenico o naftalínico, mientras que

25.

R₂ y R₃, como sustituyentes, sólo contienen grupos de metilo, metoxi o acilamino o átomos de halógeno,

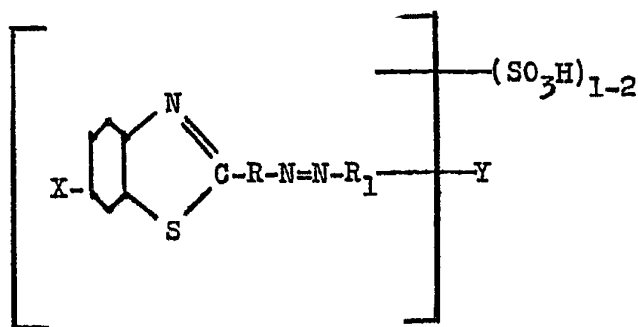
o bien los respectivos compuestos azoxi.



317812

16. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, para la preparación de colorantes azoicos, carentes de quinonas policíclicas tinables, de grupos nitro, ureido y amino y de grupos hidroxílicos ácidos (entendiéndose por grupos hidroxílicos ácidos los grupos hidroxílicos ligados directamente a un átomo de C de un enlace doble $-C=C-$, o respectivamente los grupos ceto que, por enolización, pueden transformarse en tales grupos hidroxílicos) y correspondientes a la fórmula

10.

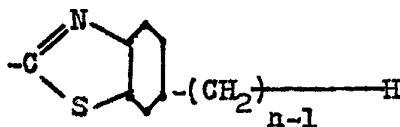


15.

donde

X significa $-H$, $-CH_3$, $-COOH$ o

20.



25.

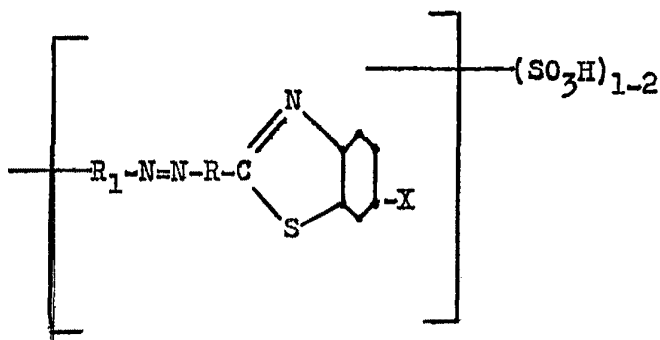
(donde $\underline{n} = 1$ o 2),



317812

5. R significa un radical bencénico,
 R₁ significa un radical arílico e
 Y significa un grupo carbonamido aromático o heterocíclico o el radical (ligado a R₁ por un puente de diamida de ácido dicarboxílico aromático o heterocíclico) de la fórmula

10.



15.

- o un correspondiente radical azoxi, donde R₁, R y X tienen el significado expuesto antes y ambas R y R₁ y X son, de preferencia, iguales,
20. o bien los respectivos compuestos azoxi, caracterizado por:
- 1) acilarse uno o dos colorantes aminoazoicos, provistos de grupos benzotiazólicos, con un derivado reactivo (en particular el anhídrido o el cloruro) de un ácido carboxílico o dicarboxílico aromático o heterocíclico;
25. o bien

317812



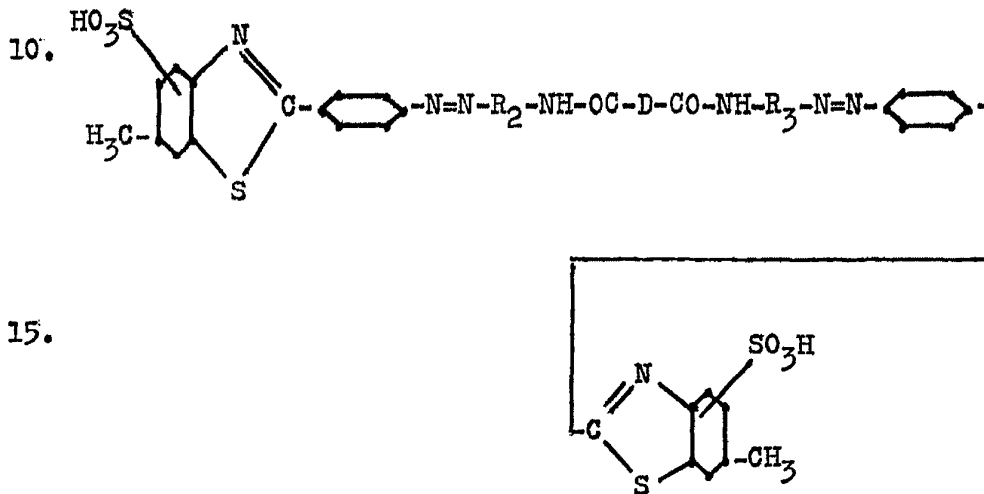
- 2) juntarse una aminoarilamida o diaminoarildiamida de un ácido dicarboxílico aromático o heterocíclico con uno o dos aminobenzotiazoles, por formación oxidativa del puente azo, y eventualmente del puente azoxi;
5. o bien
- 3) condensarse una nitroarilamida o una dinitro-diarilamida de un ácido dicarboxílico aromático o heterocíclico con uno o dos aminobenzotiazoles;
- o bien
10. 4) copularse una arilamida copulable o una diarildiamida copulable de ácido dicarboxílico con uno o dos aminobenzotiazoles diazoados y, ulteriormente, acilarse los grupos amino eventualmente existentes todavía, con derivados reactivos de ácidos carboxílicos aromáticos o heterocíclicos o ácidos sulfónicos, o alquilarse los grupos hidroxilo o acilarse éstos con derivados reactivos de ácido carboxílicos o ácidos sulfónicos;
- o bien
20. 5) sulfonarse o sulfoclorarse, con ácido sulfúrico concentrado, óleum o ácido clorosulfónico, un compuesto azoico carente de grupos de ácido sulfónico y, en el caso de la sulfocloración, transformarse los grupos de sulfocloruro, por saponificación, grupos sulfo.
25. 17. Procedimiento, para la preparación de colorantes azoicos como se define en la reivindicación 16, caracterizado por elegirse las materias de partida de modo que los colo-



317812

rantes que se originan contengan un puente de diamida de ácido dicarboxílico aromático y, por radical benzotiazólico, un grupo de ácido sulfónico.

5. 18. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, para la preparación de colorantes azoicos de la fórmula



20.

donde

R_2 , R_3 y D significan un radical bencénico, tiofénico o naftalínico y

R_2 y R_3 , como sustituyentes, solamente contienen grupos metilo, metoxi o acilamino o átomos de halógeno,

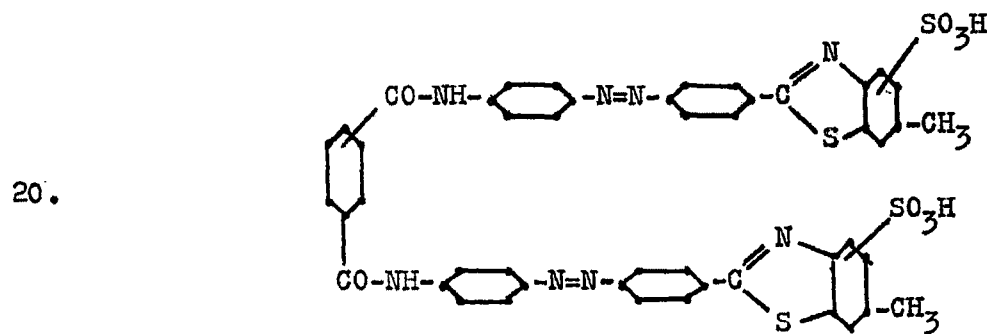
25.

o de los respectivos compuestos azoxi, caracterizado por realizarse por acilación del correspondiente ácido 2-amino-



fenil- (o naftil)-azofenil-benzotiazolsulfónico con el anhídrido o el cloruro del correspondiente ácido dicarboxílico en la proporción molar 2:1, o por copulación del correspondiente ácido 2-aminofenil-benzotiazolsulfónico, diazoado, con la correspondiente difenil- o dinaftil-diamida (que en los radicales R_2 y R_3 presenta un grupo amínico o hidroxílico condicionador de la copulación) de un ácido dicarboxílico aromático, en la proporción molecular 2:1, y acilación o tosilación consecutivas de los grupos amínicos o respectivamente alquilación, acilación o tosilación consecutivas de los grupos hidroxílicos.

19. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado por prepararse por acilación colorantes azoicos de la fórmula

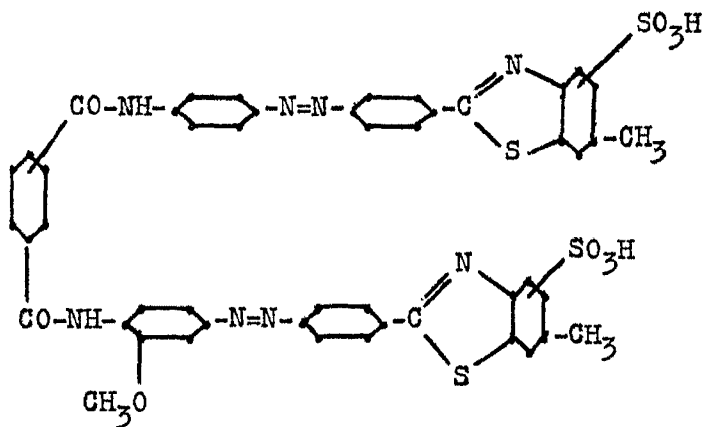


25. 20. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado por prepararse por acilación colorantes azoicos de la fórmula

317812



5.



10.

21. Procedimiento para teñir celulosa natural o regenerada.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 75 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 de septiembre de 1.965.

p. a.

JAIMÉ ISERN

p. p.