

Case 6087/1+2/E



348911

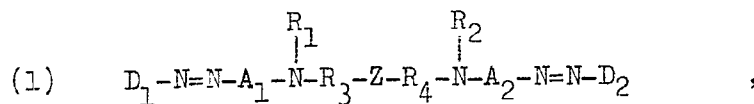
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS  
COLORANTES DISAZOICOS, a favor de la firma suiza  
CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos  
colorantes diazoicos de la fórmula



5. en la que

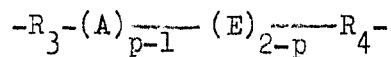
$R_1$  y  $R_2$  significan cada uno un átomo de hidró-  
geno o, de preferencia, grupos alquílicos  
que pueden estar ligados con el radical  $A_1$ ,



= 2 =

- e respectivamente  $A_2$ , en posición orto respecto a los átomos de nitrógeno dirigentes de la copulación, formando en cada caso un anillo,
5.  $R_3$  y  $R_4$  significan grupos alquilénicos que unen los átomos de nitrógeno y Z por medio, preferentemente, de 2 átomos de carbono a lo menos, en cuyo caso los grupos  $-NR_1-R_3-Z-R_4-NR_2-$ ,  $-NR_1-R_3-Z$  o  $-NR_2-R_4-Z-$  pueden formar un radical perhidropiracínico, ,
10.  $A_1$  y  $A_2$  significan cada uno un radical p-fenilénico,  
 $D_1$  y  $D_2$  significan cada uno el radical de un componente diazoico (cuaternizado o no cuaternizado) que de preferencia no contiene anillos heterocíclicos ni heteroátomos cuaternizables y
15. Z significa un miembro puente bivalente, sin carácter de colorante, que preferentemente contiene a lo menos un heteroátomo y que, cuando  $D_1$  y/o  $D_2$  contienen un grupo heterocíclico y/o un heteroátomo cuaternizable, de preferencia:
20. 1) carece de enlaces etéreos o de enlaces C-N-C y/o  
2) no es un radical hidrocarburo bivalente,
- a sus mezclas entre sí y a sus mezclas con otros colorantes azoicos.
- Se prefieren los radicales de los colorantes
25. monoazoicos unidos el grupo de la fórmula

= 3 =



donde

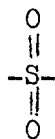
P es 1 ó 2,

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen el mismo significado que en la fórmula (1),

5.

A es un radical orgánico bivalente que presenta a lo menos un grupo acílico o, eventualmente, un radical

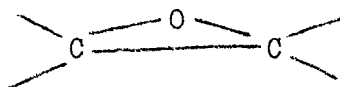
10.



mientras que

E significa el radical de un compuesto diepóxido cuyos dos grupos oxiránicos, de la fórmula

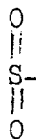
15.



están separados del resto de la molécula.

Cuando los radicales de los colorantes mono-azoicos están unidos por medio del grupo A, el grupo acílico o el radical

20.



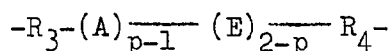


forman preferentemente un eslabón de la cadena orgánica que une entre sí los grupos  $R_3$  y  $R_4$ .

Cuando los radicales de los colorantes mono-azoicos están unidos por medio del grupo E, los radicales

5.  $R_3$  y  $R_4$ , ligados con los átomos de nitrógeno dirigentes de la copulación en los colorantes monoazoicos, forman grupos beta-hidroxietílicos, originados por la adición de ambos grupos oxiránicos de los compuestos diepóxidos a los grupos amínicos dirigentes de la copulación que presentan por lo menos un átomo de nitrógeno reactivo.
- 10.

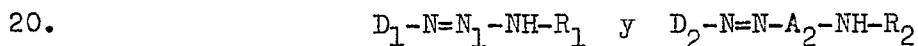
De los colorantes que están unidos por medio de un puente de la fórmula



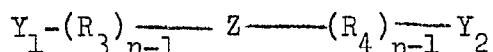
15. cabe destacar en especial aquellos en los que los radicales de la fórmula  $D_1$  y/o de la fórmula  $D_2$  están cuaternizados.

Los nuevos colorantes pueden obtenerse, por ejemplo, si:

- a) se hacen reaccionar los colorantes azoicos de las fórmulas



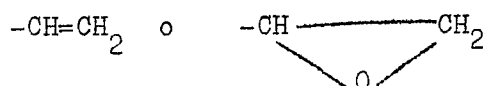
que presentan un átomo de hidrógeno reactivo ligado a un grupo amínico, con un compuesto bifuncional de la fórmula



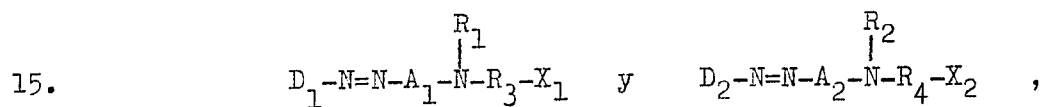


donde

- $\underline{n}$  es un número entero por valor de 1 ó 2 e  
 Y, cuando  $\underline{n}$  es igual a 2, significa un radical negativo reactivo (de preferencia, un átomo de halógeno) y, cuando  $\underline{n}$  es igual a 1, significa un radical reactivo tendente a la adición, de las fórmulas



10. para formar los colorantes de la fórmula (1), conformes al invento;  
 o bien  
 b) se hacen reaccionar los colorantes de las fórmulas



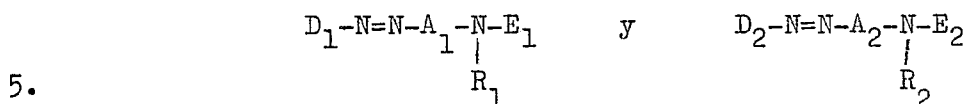
donde

- $\text{X}_1$  y  $\text{X}_2$  significan un grupo provisto a lo menos de un átomo de hidrógeno reactivo (de preferencia, un grupo de amino, mercapto o hidroxilo o sus derivados reactivos), un átomo de halógeno móvil o un grupo de ácido carboxílico, o respectivamente sus derivados reactivos,  
 20. con el compuesto bifuncional de la fórmula Z', para formar



los colorantes de la fórmula (1) conformes al invento;  
o bien

c) se hacen reaccionar los colorantes de las fórmulas



donde

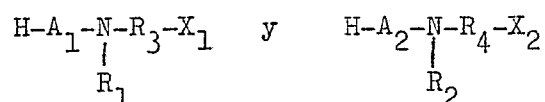
$E_1$  y  $E_2$  son grupos con grupos oxiránicos reactivos  
(de preferencia, radicales glicidílicos) o  
grupos provistos de enlaces dobles tendentes

10. a la adición,

con un compuesto bifuncional reactivo, para formar los colo-  
rantes de la fórmula (1) conforme al invento;

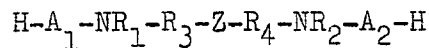
o bien

15. d) se hacen reaccionar los componentes azoicos de las  
fórmulas



con el compuesto bifuncional reactivo de la fórmula Z',

20. para formar los compuestos de la fórmula

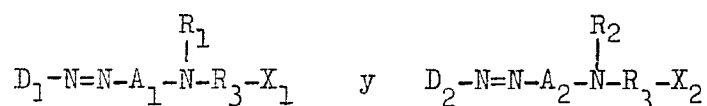




y a continuación se copula con los compuestos de diazonio de los componentes diazoicos  $D_1-NH_2$  y  $D_2-NH_2$ , para formar el compuesto disazoico de la fórmula (1);

o bien

5. e) cuando en los colorantes citados en b), de las fórmulas



10.  $X_1$  y  $X_2$  significan un grupo SH, se pasa por oxidación a un colorante de la fórmula (1) en el que Z representa entonces un punete de la fórmula -S-S- y, eventualmente, se cuaternizan los colorantes disazoicos obtenidos (cuando éstos contienen grupos cuaternizables) en uno a lo menos de los radicales  $D_1$  ó  $D_2$ , para lo cual se trata de la manera ordinaria con agentes alquilantes; o bien, eventualmente, en la copulación con el
15. componente azoico bifuncional se emplea ya a lo menos una porción molar de compuesto de diazonio ya cuaternizado.

- En la preparación puede emplearse tanto componentes iguales A, B,  $R_1$  y  $R_2$  o también  $R_3$  y  $R_4$ , de modo
20. que se llegue a colorantes disazoicos simétricos, como materias de partida en las que uno o varios de estos componentes sean distintos entre sí, de modo que se llegue a mezclas de colorantes disazoicos.

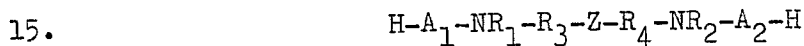
- Los nuevos colorantes no contienen, de preferencia, grupos sulfónicos. Cuando no contienen grupos cuater-
- 25.



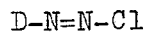
nizados, son insolubles o difícilmente solubles en agua y constituyen colorantes del tipo de los de dispersión. De este grupo se prefieren en particular los tipos en los que el componente diazoico no contiene átomos de nitrógeno cuaternizables y se deriva, por ejemplo, de una anilina sustituida negativamente.

5. En cambio, cuando contienen componentes diazoicos cuaternizados de la fórmula  $D_1$  y/o de la fórmula  $D_2$ , los colorantes son solubles en agua y no deben contener grupos carboxílicos ni de ácido sulfónico.

10. Como mezclas de colorante disazoicos y monoazoicos cabe señalar también las que se obtienen por copulación del componente de copulación bifuncional de la fórmula



con menos de 2 moles de un componente diazoico de la fórmula



20. Como colorantes azoicos aptos para los procedimientos a) y b) cabe mencionar los que se obtienen por copulación de aminas desprovistas de grupos carboxílicos y sulfónicos (preferentemente, de la serie aromática o heterocíclica) con cualquier componente de copulación desprovisto de grupos carboxílicos y sulfónicos, en cuyo caso el componente

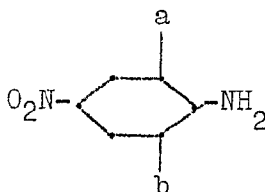


de copulación debe contener un grupo NH activo, o un átomo reactivo unido a un radical N-alquílico, o un grupo reactivo de la clase que se ha descrito antes.

- Los radicales diazoicos  $D_1$  y  $D_2$  son grupos aromáticos que preferentemente no contienen anillos heterocíclicos ni heteroátomos cuaternizables, Sin embargo, también pueden ser cuaternizables o estar cuaternizados. Cuando los colorantes monoazoicos se hacen reaccionar sólo ulteriormente con agentes bifuncionales alquilantes o acilantes, para formar colorantes disazoicos, el radical D debe también carrecer de átomos de hidrógeno reactivos, acilables o alquilables. Si no se copula hasta la última etapa, el significado de  $D_1-N=N-Cl$  y de  $D_2-N=N-Cl$  viene a ser, en general, el mismo.
5. aromáticos que preferentemente no contienen anillos heterocíclicos ni heteroátomos cuaternizables, Sin embargo, también pueden ser cuaternizables o estar cuaternizados. Cuando los colorantes monoazoicos se hacen reaccionar sólo ulteriormente con agentes bifuncionales alquilantes o acilantes, para
10. formar colorantes disazoicos, el radical D debe también carrecer de átomos de hidrógeno reactivos, acilables o alquilables. Si no se copula hasta la última etapa, el significado de  $D_1-N=N-Cl$  y de  $D_2-N=N-Cl$  viene a ser, en general, el mismo.

- Como componentes diazoicos  $D_1-NH_2$  y  $D_2-NH_2$
15. se emplean de preferencia aminobencenos, en particular los de la fórmula

20.



donde

a significa un átomo de hidrógeno o de halógeno,



un grupo alquílico o alcoílico o un grupo fenoxílico, nitro, cianógeno, carboalcoílico o alquilsulfónico y

5. b significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, cianógeno o trifluorometílico.

A título de ejemplo cabe citar:

- el aminobenceno,
- el 1-amino-4-clorobenceno,
- 10. el 1-amino-4-bromobenceno,
- el 1-amino-4-metilbenceno,
- el 1-amino-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2,5-dicianobenceno,
- 15. el 1-amino-4-metilsulfonilbenceno,
- el 1-amino-4-carboalcoxibenceno,
- el 1-amino-2,4-diclorobenceno,
- el 1-amino-2,4-dibromobenceno,
- el 1-amino-2-metil-4-clorobenceno,
- 20. el 1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
- 25. el 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,



el 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,  
el 1-amino-2-cloro-4-metilsulfonilbenceno,  
el 1-amino-2-metilsulfonil-4-clorobenceno,  
el 1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,  
el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,  
el 1-amino-2,4-dicianobenceno,  
el 1-amino-2-ciano-4-metilsulfonilbenceno,  
el 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,  
el 1-amino-2,5-dicloro-4-nitrobenceno,  
el 1-amino-2,4-diciano-5-clorobenceno,  
el 1-amino-2,4-dinitro-5-clorobenceno  
y en particular

el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,  
además de la amida de ácido 1-aminobencen-2-, -3- ó -4-sulfónico, como la N-metil- o la N,N-dimetil- o -dietil-amida.

Las aminas de la serie de los componentes diazoicos heterocíclicos se emplean preferentemente cuando el grupo Z contiene un grupo acílico o, en particular, el radical diacílico de un ácido bifuncional o presenta a lo menos dos grupos de 2-(hidroxi- o aciloxi)-propileno-1,3.

En calidad de componentes diazoicos heterocíclicos están indicadas todas las aminas heterocíclicas diazoables que carecen de substituyentes ácidos hidrosolubilizantes; pero en especial las aminas que presentan un anillo pentagonal heterocíclico con 2 ó 3 heteroátomos (principal-



mente, un átomo de nitrógeno y uno o dos átomos de azufre, de oxígeno o de nitrógeno, como heteroátomos).

De la serie de los componentes diazoicos heterocíclicos cabe señalar, a título de ejemplos, los

5. siguientes:

el 2-aminotiazol,

el 2-amino-5-nitrotiazol,

el 2-amino-5-metilsulfoniltiazol,

el 2-amino-5-cianotiazol,

10. el 2-amino-4-metil-nitrotiazol,

el 2-amino-4-metiltiazol,

el 2-amino-4-feniltiazol,

el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,

el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,

15. la 3-aminopiridina,

la 3-aminoquinolina,

el 3-aminopirazol,

el 3-amino-1-fenilpirazol,

el 3-aminoindazol,

20. el 3-amino-1,2,4-triazol,

el 5-(metil-, etil-, fenil- o bencil-)-1,2,4-triazol,

el 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-pirazol,

el 2-aminobenzotiazol,

el 2-amino-6-metilbenzotiazol

25. el 2-amino-6-metoxibenzotiazol



- el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-tiocianotiazol,
- el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- 5. el 2-amino-5-carboetoxibenzotiazol,
- el 2-amino-(4 ó 6)-metilsulfonilbenzotiazol,
- el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-4-fenil- o -4-metil-1,3,5,-tiadiazol,
- 10. el 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-3-nitro-5-metilsulfo-tiofeno,
- el 2-amino-3,5-bis(metilsulfo)-tiofeno,
- el 5-amino-3-metil-isotiazol,
- el 2-amino-4-ciano-pirazol,
- 15. el 2-(4'-nitrofenil)-3-amino-4-cianopirazol y  
la 3- o 4-aminoftalimida.

Además de los componentes diazoicos hetero-  
cíclicos cuaternizables que acaban de mencionarse, tienen  
interés los componentes diazoicos cuaternizables siguientes:

- 20. la m-di-(metil o etil)-anilina y  
la N-[m-di-(metil o etil)-aminofenil]-amida de ácido  
p-aminobenzoico.

La diazoación de dichos componentes diazoicos puede  
efectuarse por métodos ya conocidos; por ejemplo con ayuda de  
25. ácido mineral y nitrito sódico o, por ejemplo, ccon una solu-



ción de ácido nitrosil-sulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.

También la copulación puede efectuarse de manera ya conocida; por ejemplo, en medio neutro hasta ácido; eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias amortiguadoras o catalizadoras semejantes que modifiquen la rapidez de copulación, como por ejemplo la piridina, la dimetilformamida o, respectivamente, sus sales.

- La copulación se efectúa también con ventaja combinando los componentes en una tobera mezcladora. Por tal se entiende un dispositivo en el que los líquidos que se han de mezclar se combinan entre sí en un espacio relativamente pequeño y uno, a lo menos, de los líquidos se aporta por una tobera, de preferencia bajo presión elevada. La tobera mezcladora puede estar construída y actuar, por ejemplo, según el principio de la bomba de chorro de agua; en cuyo caso la aportación de un líquido a la tobera mezcladora corresponde a la aportación de agua en la bomba de chorro de agua y la aportación del otro líquido a la tobera mezcladora corresponde al compuesto en el recipiente que se ha de evacuar hacia la bomba de chorro de agua, y esta última aportación de líquido puede efectuarse igualmente bajo presión reducida.

- Sin embargo, para la mezcla rápida, y eventualmente continua, en espacio pequeño pueden servir también otros dispositivos adecuados.



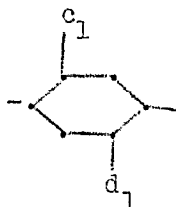
Efectuada la reacción de copulación, los colorantes formados, no cuaternizados, pueden separarse de la mezcla de copulación con facilidad, por ejemplo mediante filtración, porque son prácticamente insolubles en agua. Si

5. los colorantes obtenidos están cuaternizados, se los precipita por salificación.

10. Los radicales  $A_1$  y  $A_2$  del componente azoico son grupos de naftileno, y sobre todo de fenileno, ligados en posición 1,4 y que preferentemente carecen de grupos alquilables o acilables de hidróxilo, mercapto o amino primario y secundario.

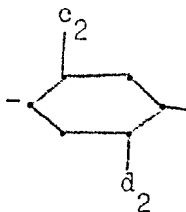
Como ejemplos cabe señalar los grupos 1,4-fenilénicos de las fórmulas

15.



y

20.





donde

$c_1$ ,  $c_2$ ,  $d_1$  y  $d_2$  son átomos de hidrógeno o radicales de metilo, etilo, metoxilo, etoxilo, tiofenoxilo o fenoxilo.

5. Los grupos  $c_1$  y  $c_2$  están preferentemente ligados en posición orto respecto al grupo azoico y, además de los grupos citados antes, pueden significar también un átomo de cloro o de bromo, un grupo de trifluorometilo, un grupo de alquilsulfonilo (de preferencia, un grupo de metilsulfonilo) y un grupo acilamínico (de preferencia, metilado, y eventualmente alquilado en el átomo de nitrógeno) en el que el radical acílico es el radical de un ácido monocarboxílico orgánico, de un ácido monosulfónico orgánico (como el ácido metan-, etan- o p-toluenmonosulfónico) o de un monoéster o una monoamida de ácido carbámico o de un ácido carbónico, como fenoxicarbonilo, metoxicarbonilo y aminocarbonilo.
- 10.
- 15.

Los grupos  $d_1$  y  $d_2$  están preferentemente ligados en posición orto respecto al grupo amínico dirigente de la copulación.

20. Los grupos de  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser átomos de hidrógeno o grupos alquílicos inferiores (es decir, que contienen de 1 a 4, y preferentemente de 2 a 4, átomos de carbono), como los grupos de metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, los cuales pueden estar substituídos de la manera ordinaria, como, por ejemplo, grupos alquílicos halogenados,
- 25.



- como los grupos de beta-cloroetilo, beta,beta,beta-trifluoroetilo, beta,gamma-dicloropropilo, beta-cianoetilo, alcoxi-  
alquilo, como beta-etoxietilo o delta-metoxibutilo, hidroxial-  
quilo, como beta-hidroxietilo, beta,gamma-dihidroxi-  
propilo, nitroalquilo, como beta-hidroxietilo, carboalcoxilo, como  
5. beta-carbo-(metoxi-, etoxi- o propoxi)-etilo (en cuyo caso el  
grupo alquílico terminal puede llevar en posición omega  
grupos cianógenos, carboalcoxílicos, aciloxílicos y amínicos),  
beta- o gamma-carbo-(metoxi- o etoxi)-propilo, acilaminoal-  
10. quilo, como beta-(acetil- o formil)-amino-etilo, aciloxial-  
quilo, como beta-acetiloxietilo, beta,gamma-diacetoxi-  
propilo, beta-(alquil- o aril)-sulfonilalquilo, como beta-metansulfo-  
niletilo, beta-etansulfoniletilo o beta-(p-clorobencensulfonil)-  
-etilo, alquil- o aril-carbomóloxialquilo, como beta-me-  
15. tilcarbamiloxietilo y beta-fenilcarbamiloxietilo, alquiloxi-  
carboniloxialquilo, como beta-(etoxi-, metoxi- o isopropiloxi)-  
-carboniloxi-etilo, gamma-acetamidopropilo, beta-(p-nitrofenoxi)-  
-etilo, beta-(p-hidroxifenoxi)-etilo, beta-(beta'-acetil-  
etoxicarbonil)-etilo, beta-[beta'-(ciano-, hidroximetoxi-  
20. o acetoxi)-etoxicarbonil]-etilo, cianoalcoxi-  
alquilo, beta-carboxietilo, beta-acetiletilo, gamma-amino-propilo, beta-  
dietilaminoetilo, beta-cianoacetoxietilo y beta-benzoil-beta-  
(p-alcoxi- o fenoxi-benzoil-oxietilo). Estos grupos no con-  
tienen por lo general más de ocho átomos de carbono y, pre-  
25. ferentemente, no más de 6 átomos de carbono.

Los grupos  $R_3$  y  $R_4$  son grupos alquilénicos



- eventualmente substituídos, como por ejemplo los grupos etilénicos insubstituídos; o, según una modalidad especial del invento, grupos alquilénicos hidroxilados en posición beta respecto al grupo amínico dirigente de la copulación, los cuales pueden ser también componentes de un sistema de anillo alicíclico. Estos últimos se originan, por ejemplo, en la reacción bilateral de dióxidos (en particular, compuestos diglicídílicos) con los grupos amínicos, dirigentes de la copulación y portadores a lo menos de un átomo de hidrógeno reactivo, de los componentes azoicos o, respectivamente, con los colorantes azoicos correspondientes. Los grupos hidroxílicos originados en la posición beta puede estar substituídos, en cuyo caso los substituyentes, junto con los grupos oxietílicos conducentes al átomo de nitrógeno dirigente de la copulación, pueden tener el mismo significado que los grupos  $R_1$  y  $R_2$  definidos antes, siempre que se deriven de un grupo N-oxietílico procedente del átomo de nitrógeno dirigente de la copulación.

- Cuando en los colorantes de este invento el radical  $R_1$  o  $R_2$  está ligado con el radical para-fenilénico del respectivo componente azoico  $R_1$  o  $R_2$  en posición orto respecto a un anillo, se parte como componentes azoicos, por ejemplo, de tetrahidroquinolina o de benzomorfolina o sus derivados.

- Como componentes de copulación apropiados de esta clase son, por ejemplo, las 1,2,3,4-tetrahidroquinolinas



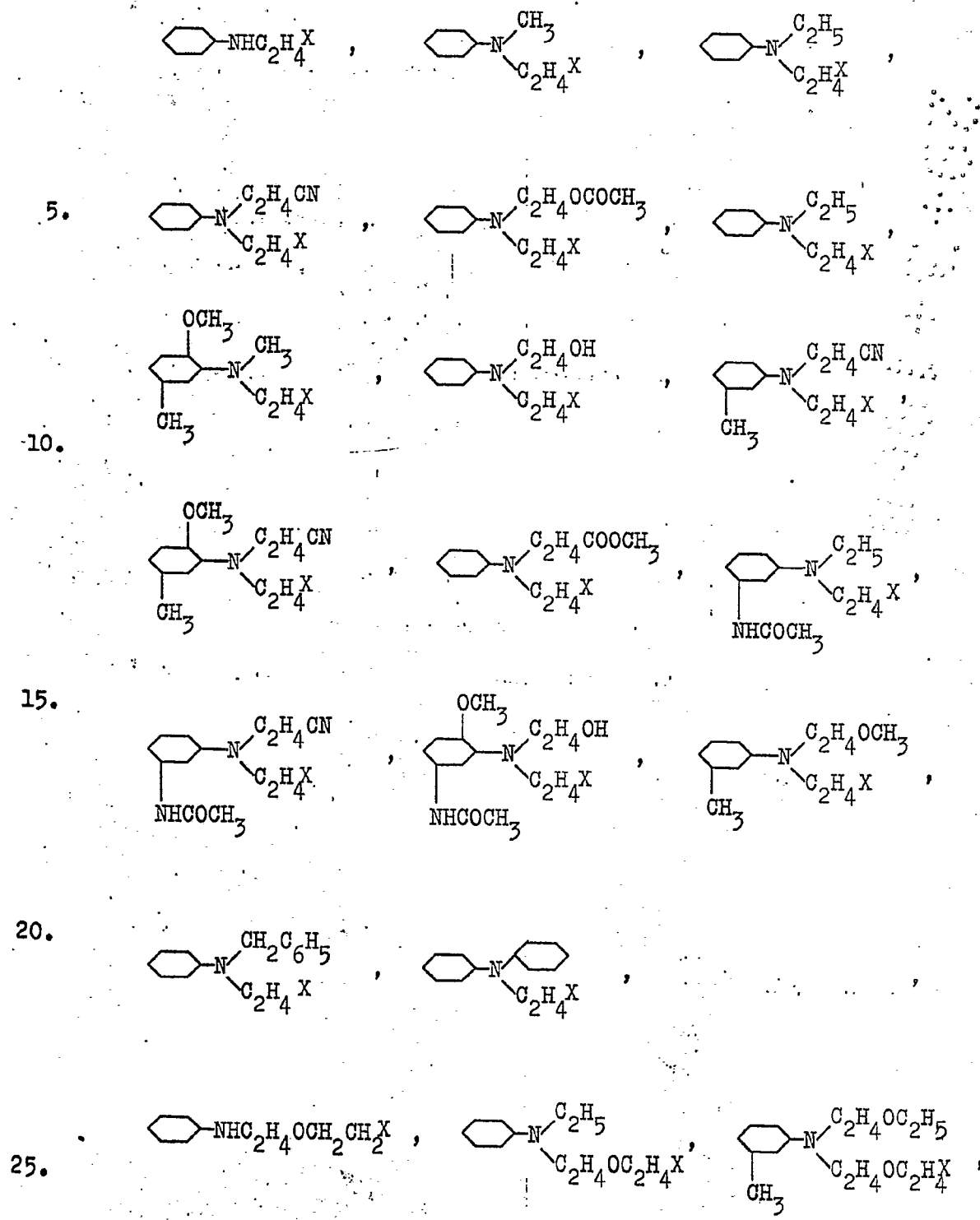
(llamadas, para abreviar, tetrahydroquinolinas) y las benzomorfolinas, como:

- la tetrahydroquinolina,
- la N-beta-hidroxietil-tetrahydroquinolina,
- 5. la N-beta,gamma-dihidroxi-propil-tetrahydroquinolina,
- la N-beta,gamma-dihidroxi-propil-7-metoxi-tetrahydroquinolina,
- la N-beta,gamma-dihidroxi-propil-5-acetilamino-tetrahydroquinolina,
- 10. la N-beta-hidroxil-2,2,4-trimetil-tetrahydroquinolina,
- la N-beta-hidroxietil-benzomorfolina y
- la N-beta,gamma-dihidroxi-propil-5-acetilamino-benzomorfolina.

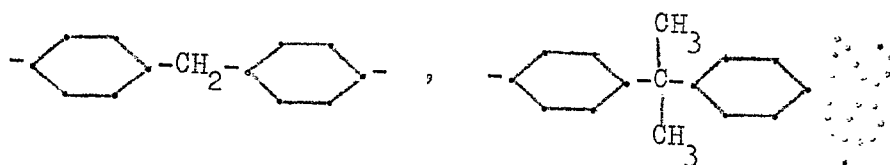
- Cuando los radicales  $R_3$  y  $R_4$  representan
- 15. cada uno un grupo metilénico, el grupo Z forma un radical alquilénico de la fórmula  $-CHX_3-$ , donde  $X_3$  significa un grupo hidroxílico o un átomo de bromo o de cloro.

- De preferencia, los átomos de nitrógeno dirigentes de la copulación están ligados entre sí por medio de 5 átomos
- 20. a lo menos.

- Anilinas substituidas que pueden servir para estructurar los componentes de copulación bifuncionales según el método c) son, por ejemplo, los compuestos siguientes, en los cuales el grupo X tiene el mismo significado que se
- 25. ha expuesto antes para  $X_1$  y  $X_2$ :

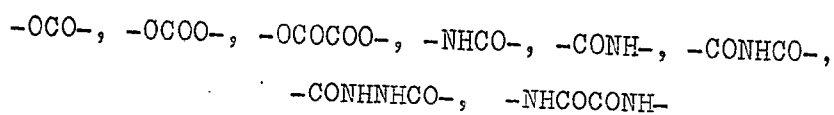






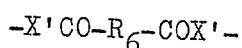
y sobre todo los grupos, provistos de radicales acíclicos,  
de las fórmulas

5.



así como el miembro de unión incoloro de la fórmula

10.



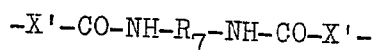
donde

X' es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre  
o un grupo -NH- y

15.

R<sub>5</sub> es un radical alifático, cicloalifático, aromático/heterocíclico (de preferencia, un radical etilénico o un radical para-, meta- u orto-fenilénico),

el miembro de unión incoloro de la fórmula



20.

donde

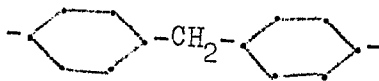
X' es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre  
o un grupo NH y

R<sub>7</sub> es un radical alifático, cicloalifático, ara-

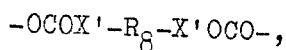


alifático, aromático o heterocíclico de un diisocianato (de preferencia, un radical etilénico, hexametilénico, para-fenilénico o toluilénico) o un radical de la fórmula

5.



el miembro de unión incoloro de la fórmula



donde

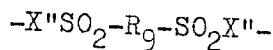
10.

X' tiene el mismo significado que antes y R<sub>8</sub> es un radical orgánico bivalente (en particular, un radical alifático, aralifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico) que puede estar interrumpido por grupos X'; y cuando

15.

X' es un grupo NH, R<sub>8</sub> tiene el mismo significado que R<sub>7</sub>,

y el miembro de unión incoloro de la fórmula



donde X

20.

X'' es un átomo de oxígeno o un átomo (eventualmente substituido) de nitrógeno y

R<sub>9</sub> es un radical alifático o aromático.



Para introducir el miembro de unión Z se procede así:

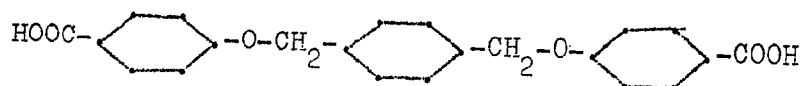
- La ligadura con los radicales de ácido dicarboxílico se efectúa por métodos conocidos, por ejemplo mediante esterificación, en particular con desdoblamiento acotrópico de agua; mediante transesterificación, con desdoblamiento de un alcohol o fenol volátiles; mediante reacción con anhídridos de ácido dicarboxílico; y mediante reacción con haluros de ácido dicarboxílico, en cuyo caso el grupo amínico terciario existente en el componente azoico puede servir para la captación del haluro de hidrógeno que se desprende; además de los cloruros de ácido puramente orgánicos, pueden utilizarse también los dicloruros de ácido alcanfosfórico fosforoorgánicos, como el dicloruro de ácido etan- o ciclohexan-fosfónico. Para la preparación de los ésteres de ácido dicarbámico, se hace reaccionar además, cuando el grupo X es un grupo hidroxílico, con diisocianatos, en cuyo caso se actúa preferentemente en disolventes inertes o sin disolvente a temperaturas moderadas, aunque también pueden emplearse disolventes activos.

- En la clase de los cloruros de ácido orgánicos se incluye además el fosgeno, con el cual se obtienen los carbonatos; la reacción puede efectuarse haciendo reaccionar primeramente el grupo hidroxílico del componente de colorante con un mol, a lo menos, de fosgeno, para formar el éster de ácido clorocarbónico, y adicionando éste a un diol

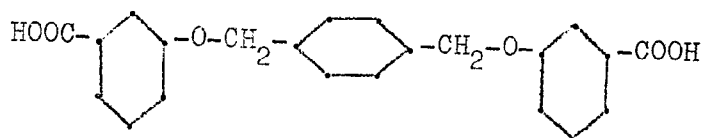




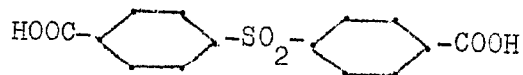
5. ácido acelaico,  
ácido sebácico,  
ácido maleico,  
ácido fumárico,  
ácido clorofumárico,  
ácido alilsuccínico,  
ácido dodecilsuccínico,  
ácido diglicólico,  
ácido metilen-bis-tioglicólico,  
10. ácido 2,3-dibromosuccínico,  
ácido tiodibutílico,  
ácido tetrahydroftálico,  
ácido hexahydroftálico,  
ácido endometilentetrahydroftálico,  
15. ácido metilenendometilentetrahydroftálico,  
ácido hexaclororoendometilentetrahydroxálico  
ácido ftálico,  
ácido isoftálico,  
ácido tereftálico,  
20. ácido 2,5-tiofendicarboxílico,  
ácido furandicarboxílico y  
los ácidos dicarboxílicos de las fórmulas



5.



10.

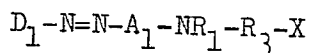


15.

Para la ligadura con el radical acílico de un ácido disulfónico, están indicados los haluros de los ácidos disulfónicos alifáticos y, sobre todo, de los ácidos disulfónicos alifáticos y, sobre todo, de los ácidos disulfónicos aromáticos.

20.

En calidad de componentes de diisocianato que por reacción con 2 moles del componente de colorante de la fórmula



forman el miembro de unión incoloro Z, son aptos los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos. A título de ejemplos cabe señalar:

5. el diisocianato de hexametileno,  
la N,N'-bis-(4-metil-3-isocianato-fenil)-urea  
el 1,4-diisocianato de ciclohexano,  
el diisocianato de 1,2,3,4,5,6-hexahidro-difenilmetano
10. y asimismo los diisocianatos aromáticos, como  
2,4- o 2,6-diisocianato de tolueno o sus mezclas,  
el 1,4-diisocianato de fenileno  
la bis-(4-metil-3-isocianato-fenil)-carbodiimina,  
el 4,4'-diisocianato de difenilo,
15. el 4,4'-diisocianato de difenilmetano,  
el 3,3'-diisocianato de difenilmetano,  
el 4,4'-diisocianato de difenil-dimetilmetano,  
el 4,4'-diisocianato de estilbena,  
el 4,4'-diisocianato de benzofenona,
20. el diisocianato de éter difenílico o de sulfuro difenílico,  
así como sus productos de sustitución, por ejemplo los derivados sustituidos por grupos de alquilo, de alcoxilo, de halógeno o de nitro, como por ejemplo  
el 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetil- o 3,3'-dimetoxi
25. o 3,3'-dicloro-difenil-metano.



También cabe mencionar como ejemplos los diisocianatos de la serie naftalínica, como

5. el 1,5-diisocianato de naftileno,  
o los diisocianatos heterocíclicos, por ejemplo del benzofurano o de la urea, y los diisocianatos que presentan grupos uretdiónicos, como

la 1,3-bis-(4'-metil-3'-isocianato-fenil)-uretdiona.

10. Se emplea con preferencia los diisocianatos simétricos, como el 4,4'-diisocianato de difenilo o de difenilmetano.

Los diisocianatos pueden eventualmente prepararse también in situ, por ejemplo mediante reacción de bis-cloro-metilbenceno y cianato sódico o de plomo en disolventes activos.

15. Para la preparación de los carbonatos se puede, cuando  $\bar{A}$  es un grupo hidroxílico, hacer reaccionar directamente los fosgenos (eventualmente en presencia de bases o sales anónicas cuaternarias) al carbonato o preparar primeramente el éster de ácido clorofórmico de un radical de colorante azoico y hacer reaccionar al carbonato con el mismo radical de colorante azoico que contiene un grupo hidroxílico libre o con otro radical de colorante azoico que contiene un grupo hidroxílico libre. Por otra parte, se pueden hacer reaccionar 2 moles del éster de ácido clorofórmico (de pro-
- 20.



ferencia, en presencia de un aceptor de cloruro de hidrógeno como la piridina) con 1 mol de un diol, de una diamina o de un ditiol, para formar el diuretano, el bis-(tiouretano) o el compuesto bis ureico.

5. Como compuestos hidroxílicos bivalentes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos apropiados cuya armazón de hidrocarburo está eventual- mente interrumpida por heteroátomos, cabe señalar a título de ejemplo los compuestos hidroxílicos siguientes:
10. el 1,2-dihidroxietano,  
el 1,2- o 1,3-dihidroxiopropano,  
el 1,2- o 1,3- o 1,4- o 2,3-dihidroxiбутano,  
el 1,2- o 1,3- o 1,4- o 1,5- o 2,3- o 2,4-dihidroxi-  
pentano  
y los respectivos dihidroxi-hexanos, heptanos,  
15. -octanos, -nonanos, -decanos, -undecanos, -dodecanos, -hexa-  
decanos y -octadecanos,  
el 1,4-dihidroxiбутeno,  
el 1,4-dihidroxiбутeno,  
el 1,4-dihidroxi-2-metilbutano,  
20. el 1,5-dihidroxi-2,2-dimetilpentano,  
el 1,5-dihidroxi-2,2,4-trimetilpentano,  
el tioéter di-(beta-hidroxi-etílico),  
el éter di-(beta-hidroxi-metílico) (= diglicol),



- el triglicol,
- el ciclohexandiol-1,2 o -1,3 o 1,4,
- el 4,4'-dihidroxiciclohexilmetano,
- el 4,4'-dihidroxi-diciclohexilmetilmetano,
- 5. el 4,4'-dihidroxi-diciclohexildimetilmetano,
- el alcohol 4-hidroxibencílico,
- el 1,4-di-(beta-hidroxi-otoxi)-benceno,
- el 1,2- o 1,3- o 1,4- dihidroxibenceno,
- el 1-metil-2,4- (o respectivamente 2,3- o 3,4- o 2,5-
- 10. o 2,5- o 3,5)-dihidroxibenceno,
- el 1,3-dimetil-2,4- (o respectivamente -4,5)-dihidroxiben-
- ceno,
- el 1,4-dimetil-2,5-dihidroxibenceno,
- el 1-etil-2,4-dihidroxibenceno,
- 15. el 1-isopropil-2,4-dihidroxibenceno,
- el 4,4'-dihidroxiarobenceno,
- el éter 2,4- o 4,4'-dihidroxidifenílico,
- el éter 2,2'-dihidroxi-etilenglicoldifenílico,
- la 1,3- o 1,4- o 1,5- o 1,6- o 1,7- o 1,8- o 2,6- o 2,7-
- dihidroxi-naftalina,
- 20. la 4,4'-dihidroxidifenilamina,
- el 2,4'- o 4,4'-dihidroxidifenilo,
- el 4,4'-dihidroxidifenilmetano,
- el 4,4'-dihidroxidifenilmetilmetano,
- el 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano,



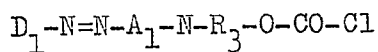
el 1,1'-di-(4'-hidroxifenil)-ciclohexano,  
el (di)-sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo,  
la 4,4'-dihidroxidifenilsulfona  
o las mezclas de dioles de esta índole.

5. En lugar de dioles, pueden emplearse también ditiolos, en particular ditiolos alifáticos, aralifáticos y aromáticos, como por ejemplo:

el 1,2-etanditiol,  
el 1,3-propanditiol,  
el 1,6-hexanditiol,  
10. el 3,4-toluenditiol, y  
el p-xililenditiol.

Aminas apropiadas con 2 átomos de nitrógeno primarios o secundarios que pueden hacerse reaccionar con 2 moles de los ésteres de ácido clorofórmico de colorante azoico de la fórmula

15.



son:

el 1,2-diaminoetano,



- el 1,2- o 1,3--diaminopropano,  
el 1,2- o 1,3- o 1,4- o 2,3-diaminobutano,  
el 1,2- o 1,3- o 1,4- o 1,5- o 2,3- o 2,4-diaminopentano  
y los respectivos diaminohexanos, -heptanos, -octanos,  
5. -nonanos, -decanos, -undecanos, -dodecanos, -hexadecanos  
y -octadecanos,  
el 1,4-diaminobuteno,  
el 1,4-diamino-2-metilbutano,  
el 1,5-diamino-2,2-dimetilpentano,  
10. el 1,5-diamino-2,2,4-trimetilpentano,  
el tioéter di-(beta-aminoetílico),  
el éter di-(gamma-aminopropílico),  
el tioéter di-(gamma-aminopropílico),  
el tioéter di-(omega-aminohexílico),  
15. el N,N'-dietetildiaminonetano-1,2,  
el N',N'-dietetildiaminoctano-1,2,  
el 1-amino-3-metilaminopropano,  
la isoferondiamina,  
la piperacina,  
20. la N-2-aminoetil-piperacina,  
la 4-aminopiperidina,  
el omega-diamino-1,3-(o 1,4)-dimetilbenceno,  
el omega,omega'-1,4 (o 1,2)-dietetilciclohexano,  
el omega,omega'-diamino-1,4-dietetilbenceno,  
25. la omega,omega'-diamino-1,4- (o 1,5)-dimetilnaftalina,



- el omega, omega'-diamino-di-n-propilbifenilo,
- el 1,2- o 1,3- o 1,4-diaminociclohexano,
- el 1-metil-2,4-diaminociclohexano,
- el 1-etil-2,4-diaminociclohexano,
- 5. el 4,4'-diaminodieciclohexilmetano,
- el 4,4'-diaminodieciclohexilmetilmetano,
- el 4,4'-diaminodieciclohexildimetilmetano,
- el 4,4'-diamino-2,2'-dinetildieciclohexilmetano,
- el 4,4'-diamino-3,3'-dinetildieciclohexilmetano,
- 10. la 4-aminobencilamina,
- el 2-(4'-aminofenil)-1-aminooctano,
- el 1-(3'-aminofenil)-1-aminooctano,
- el 3-(3'- o 4'-aminofenil)-1-aminopropano,
- el 3-(3'- o 4'-aminofenil)-1-aminobutano,
- 15. la betahidre-naftilendiamina-1,5 o -1,4,
- la hexahidrobencidin-4,4'-diamina,
- la hexahidrodifenilmetan-4,4'-diamina,
- el 1,2-, 1,3- o 1,4-diaminobenceno,
- el 1-metil-2,4 (o respectivamente 2,3- o 3,4- o 2,6- o
- 20. 2,5- o 3,5)-diaminobenceno,
- el 1,3-dimetil-2,4-(o 4,6)-diaminobenceno,
- el 1,4-dimetil-2,5-diaminobenceno,
- el 1-etil-2,4-diaminobenceno,
- el 1-isopropil-2,4-diaminobenceno,
- 25. el diamino-dietilbenceno,
- el diisopropil-diaminobenceno,



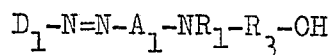
- el 1-cloro-2,4-diaminobenceno,
- el 1,3-dicloro-2,4 (o 4,5)-diaminobenceno,
- el 1,4-dicloro-2,5-diaminobenceno,
- el éter 2,4-(o 4,4'-)diaminodifenílico,
- 5. la 2,2'-diamina de éter etilenglicoldifenílico,
- la 2,2'-diamina de éter dietilenglicoldifenílico,
- la N,N'-dimetilfenilendiamina-1,3 o -1,4-,
- la N-metilfenilendiamina-1,4,
- la 1,3- o 1,4- o 1,5- o 1,6- o 1,7- o 1,8- o 2,6- o 2,7-naftilendiamina,
- 10. la 1,1'-dinaftil-2,2'-diamina,
- la 4,4'-diaminodifenilamina,
- el 2,4- o 4,4'-diaminodifenilo,
- el 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo,
- el 2,2'- o 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo,
- 15. el 4,4'-diaminodifenilmetano,
- el 4,4'-diaminodifenilmetilmetano,
- el 4,4'-diaminodifenildimetilmetano,
- el 2,2'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano,
- el 1,1-di-(4'-aminofenil)-ciclohexano,
- 20. el 1,1-di-(4'-amino-3'-metilfenil)-ciclohexano,
- la 3,3'-diaminobenzofenona,
- el 2,4-diaminodifeniletano-1,2-
- el 4,4',4''-triaminotrifenilmetano,
- el 4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetrametildifenilmetano,
- 25. el 4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetrametil-2''-clorotrifenilmetano,



- la fluorendiamin-2,7,2,6-diaminoantraquinona,  
la 9-etilcarbazol-3,6-diamina,  
la piren-3,8-diamina,  
la crisen-2,8-diamina,  
5. la bencidinsulfon-4,4'-diamina,  
la 2,4-diamina de sulfuro de difenilo,  
la 4,4'-diamina de disulfuro de difenilo,  
la difenilsulfon-4,4'-diamina,  
la difenilmetansulfon-4,4'-diamina,  
10. el éster (4'-aminofenílico) de ácido 4-nitil-3-aminobencén-  
sulfónico,  
el tioéster 3,3'-dinetoxi-4,4'-diaminodibencílico de di-  
(4-aminobencensulfonil)-etilendiamina,  
el 4,4'-dinetoxi-3,3'-diaminobencenotioetilenglicol y  
15. la 3,3'-dinetoxi-4,4'-diaminobencilsulfona.

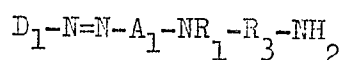
Además de dialcoholes, ditiolos y diaminas, pueden emplearse también compuestos difuncionales que presenten dos funciones distintas de las que se han indicado.

- Los colorantes empleados conforme al invento  
20. con puente etéreo o respectivamente con el radical -O-  
-R<sub>5</sub>-O- se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar dos moléculas del colorante de la fórmula





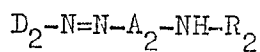
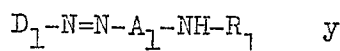
con 1 mol de dihaluro. Se obtienen colorantes respectivos ligados por medio de puentes amínicos si se hacen reaccionar dos moléculas del colorante de la fórmula



5. con 1 mol de dihaluro. Si se parte de dicloruros, pueden emplearse también, en particular, dihaluros con átomos de cloro activos. Dihaluros apropiados son, por ejemplo, el 1,4-diclorobuteno, el éter di-beta-cloroetílico, el dicloro-etilformal y los isómeros del bis-(clorometil)-benceno.

Si se prepara el grupo Z por adición de dos moléculas de colorante azoico de las fórmulas

10.

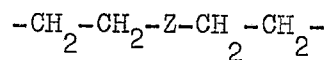


15.

de preferencia idénticas, a una molécula de un compuesto bifuncional con dos enlaces dobles aditivos, están indicados como materias de partida los compuestos en los cuales se contienen dos anillos dihidropiránílicos aditivos, como los que se describen, por ejemplo, en la patente inglesa 996 705.



- Facultativamente puede emplearse también como compuesto bifuncional con dos enlaces dobles aditivos la divinilsulfona, con lo cual se obtienen colorantes en los que los átomos de nitrógeno dirigentes de la copulación; están unidos por el puente de la fórmula
- 5.

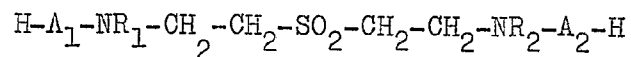


donde

Z significa un grupo de sulfonilo.

10.

Los colorantes en los que Z representa un grupo de sulfonilo se obtienen además por copulación de una molécula de la fórmula

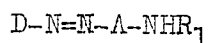


15. como está descrito en la patente inglesa 1 076 380, con los componentes diazoicos que se han descrito antes.

Para preparar el tipo de colorantes que acaba de mencionarse puede partirse también de colorantes monoazoicos que contengan un grupo reactivo de vinilsulfonilo ligado

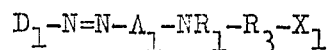


- al átomo de nitrógeno dirigente de la copulación, como los que se describen, por ejemplo, en las patentes belgas 685 628 685 765, 685 766 y 685 768. El grupo vinílico reactivo que está contenido en los colorantes citados antes puede hacerse reaccionar con otro colorante de la fórmula
- 5.



- para llegar a los colorantes de este invento de la fórmula (1). De esta manera se pueden unir entre sí dos colorantes monoazoicos distintos. De preferencia, los colorantes de este invento no contienen en el grupo de la fórmula -Z- ningún grupo de sulfenilo.
- 10.

- Los colorantes disazoicos en los que dos radicales distintos de colorante monoazoico están unidos entre sí por medio de un grupo acílico, se obtienen haciendo reaccionar primeramente, por ejemplo, una molécula de un colorante de la fórmula
- 15.



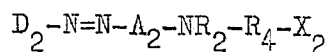
donde

$X_1$  significa un grupo mercapto o un grupo hidroxílico o amínico primario o secundario,



con una molécula de un diisocianato provisto de grupos de isocianato de distinta reactividad, como el diisocianato de 2,4-toluidino o el diisocianato de isoforona, y adicionando luego una molécula de un colorante de la fórmula

5.

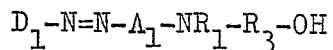


donde

$X_2$  tiene el mismo significado que  $X_1$ .

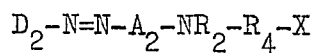
Además, se puede hacer reaccionar un colorante monoazoico de la fórmula

10.



con fosgeno, formando el éster de ácido clorocarbónico, y a continuación hacer reaccionar con un segundo colorante monoazoico de la fórmula

15.

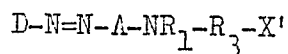


donde



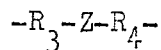
X es un grupo mercapto, amínico o hidroxílico, para formar el derivado de ácido carbónico.

- Si se hacen reaccionar con un diepóxido
5. los dos radicales de colorante de la fórmula

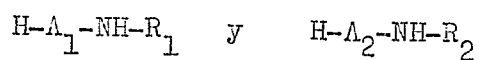


10. provistos del grupo reactivo X', que aquí significa preferentemente un grupo carboxílico o un grupo amínico, se obtienen igualmente, como grupos terminales del miembro puente Z, puentes étericos, al mismo tiempo que se forma, en posición beta respecto a los átomos de carbono unidos con los dos puentes étericos, un grupo hidroxílico respectivo, que se origina por abertura de los anillos epóxidos.

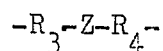
15. Otra vía particularmente preferida para la preparación del grupo



20. consiste en la ligadura bilateral de los radicales de colorante azoico o componente de copulación



5. que presentan a lo menos un átomo de hidrógeno activo, situado junto al átomo de nitrógeno dirigente de la copulación, con un compuesto diepóxido como los que se emplean, por ejemplo, comercialmente en la química de las resinas epoxidadas. Si se utiliza un compuesto diglicidílico, se obtiene un compuesto en el que los símbolos del grupo



10.

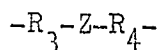
tienen el significado siguiente:

$\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  son grupos que presentan, en posición beta, respecto al átomo de nitrógeno dirigente de la copulación, un grupo hidrofílico, mientras que

Z es el radical de un compuesto diglicidílico liberado de los grupos glicidílicos.

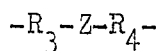
15.

Si se parte de los compuestos epóxidos cicloalifáticos que se describen más adelante, en los que los átomos de oxígeno epóxidos están ligados directamente a un anillo cicloalifático, en el grupo



- los radicales alquilónicos  $R_3$  y  $R_4$  son componentes de un sistema de anillo alicíclico, en el que a su vez presentan el grupo hidroxílico, originado por la abertura de los anillos epóxidos, que se halla en posición beta respecto al átomo de nitrógeno dirigente de la copulación y que más tarde puede acilarse de manera que lleve los mismos substituyentes acílicos que llevan los grupos alquílicos  $R_1$  y  $R_2$  cuando están acilados en posición beta.
- 5.

- Objeto preferente de este invento son por lo tanto los colorantes disazoicos de la fórmula (1), en los que uno a lo menos de los componentes diazoicos  $D_1$  y  $D_2$  y de preferencia ambos, pueden estar cuaternizados y el componente azoico tiene el significado que se ha expuesto antes, caracterizados en que el grupo
- 10.



- se ha obtenido por adición de un diepóxido a dos componentes de copulación o radicales de colorante azoico que presentan a lo menos un átomo de hidrógeno activo junto al átomo de
- 15.



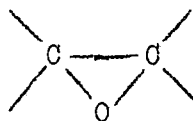
nitrógeno dirigente de la copulación.

5. La transformación de los grupos amínicos situados en el núcleo aromático constituye una de las reacciones fundamentales de la química de las resinas epóxicas y está estudiada por lo tanto en todos los aspectos; por ejemplo, se la trata prolijamente en las obras de Lee y Neville, "Epoxy Resins", Nueva York 1957, y de Houbt-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", volumen 14, parte 2, Stuttgart, 1963, págs. 462-567, donde se describen también la reacción con otros grupos funcionales y los diepóxidos usuales de la técnica de las resinas epóxicas.

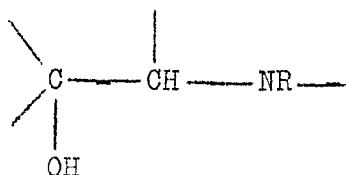
10. La reacción de grupos epóxidos con grupos amínicos puede desarrollarse ya a la temperatura del ambiente; sin embargo, cuando se hallan grupos amínicos en el núcleo aromático, la reacción se hará a temperaturas de 30 a 150°C.

La reacción se desarrolla de modo que los dos grupos epóxidos de la fórmula

15.



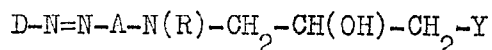
reaccionan con el aminonitrógeno libre del grupo de la fórmula H-NR-, formando la beta-hidroxiamina de la fórmula



donde

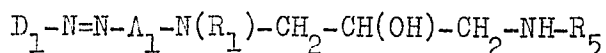
R es uno de los radicales  $R_1$  o  $R_2$ .

5. Los colorantes disazoicos que se derivan de una N,N-diglicidil-alquilamina como componente central  $-R_3-Z-R_4-$ , como por ejemplo la N,N-diglicidilpropilamina, pueden obtenerse también haciendo reaccionar una alquilamina con doble cantidad molar de un colorante monoazoico de la fórmula general



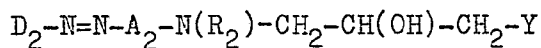
10.

o haciendo reaccionar entre sí cantidades equivalentes de un colorante de la fórmula



15.

y del colorante de la fórmula

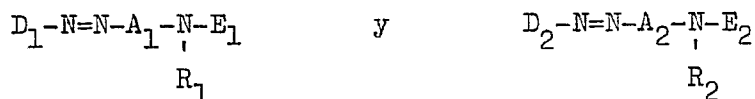


y, previamente o a continuación, yuxtaposando al átomo de nitrógeno cuaternizado el cuarto grupo  $R_6$  con un agente de alquilación  $R_6-Y$ , donde Y es un radical negativo fácil de desdoblar, como los que se emplean para las reacciones de alquilación, en particular un átomo de cloro, de bromo o de yodo.

5.

Si en la preparación según el invento de los colorantes de la fórmula (1) se parte de colorantes monoazoicos de las fórmulas

10.



en los que los grupos  $E_1$  y  $E_2$  signifiquen anillos oxiránicos reactivos, es preferible partir de los correspondientes compuestos N-glicidílicos o de los correspondientes derivados de N-gamma-cloro (o -bromo)-beta-hidroxipropilo que son equiparables a los compuestos N-glicidílicos.

15.

Colorantes monoazoicos de este tipo se describen en las patentes inglesas 919424, 856898 y 868468.

20.

De la bien conocida clase de los diepóxidos o las resinas epóxidas cabe señalar a título de ejemplos:

- poliepóxidos alicíclicos en los que a lo menos un grupo de epóxido está ubicado en el anillo alicíclico, como



el dióxido de vinilciclohexeno,  
el dióxido de limoneno,  
el dióxido de dicitlopentadieno,  
el éter bis-(2,3-epoxiciclopentílico),  
el éter etilenglicol-bis-(3,4-epoxi-tetrahidrodici-  
clopentadien-8-ílico) y  
el éter (3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadien-8-il)-  
glicidílico;

- compuestos con dos radicales epoxiciclohexílicos que  
están unidos por medio de enlaces de éster o de acetal,  
como

el carboxilato de dietilenglicol-bis-(3,4-epoxiciclo-  
hexano),

el succinato de bis-3,4-(epoxiciclohexilmetilo),

el carboxilato de 3,4-epoxi-5-metilciclohexilmetil-  
3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano

y asimismo

el acetal a base de 3,4-epoxihexahidrobencaldehido y  
3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol.

Se emplean de preferencia compuestos bifun-  
cionales con dos grupos epóxidos terminales, como por ejem-  
plo éteres diglicidílicos de alcoholes bivalentes, como el  
éter glicol-diglicidílico; los éteres diglicidílicos de  
fenoles bivalentes, como el 4,4'-dihidroxi-difenilmetano,  
el 4,4'-dihidroxi-dimetilmetano, o la respectiva sulfona;



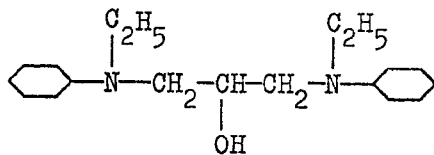
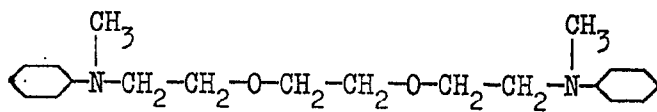
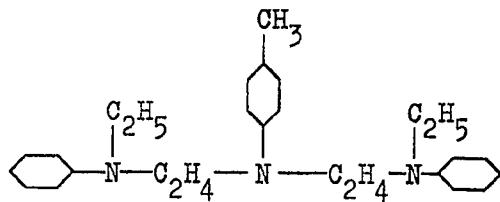
los éteres diglicídílicos de tioles polivalentes, como los bis-(mercaptometil)-bencenos; los compuestos N,N'-diglicídílicos, por ejemplo de N,N'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, etilenurea, 5,5-dimetilhidantoína u oxamida; y los ésteres diglicídílicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, como el ácido ftálico, el ácido hexahidroftálico, el ácido tetrahidroftálico o el ácido succínico; en cuyo caso es ventajoso acilar a continuación de la reacción, particularmente después de la reacción con un éster diglicídílico.

Conforme al invento se obtienen por lo tanto colorantes disazoicos en los que el puente bivalente Z se ha originado por adición bilateral de un respectivo grupo amínodirigente de la copulación, provisto de un átomo de hidrógeno activo a lo menos, a un compuesto epóxido, en particular a un compuesto diglicídílico, y los grupos R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan los grupos N-beta-hidroxi-etilénicos originados por abertura de los anillos oxiránicos, en cuyo caso es ventajoso que los grupos hidroxílicos originados por la abertura de los anillos oxiránicos estén substituidos, en particular acilados.

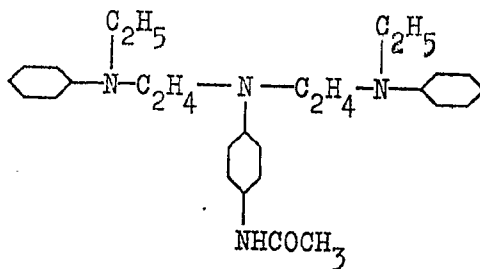
Componentes de copulación bifuncionales apropiados para la reacción con los compuestos de diazonio de la fórmula D<sub>1</sub>-N=N-Cl y/o D<sub>2</sub>-N=N-Cl son, por ejemplo, los compuestos siguientes, que, sin embargo, no se copulan de preferencia con componentes diazoicos heterocíclicos y/o cuaternizables:



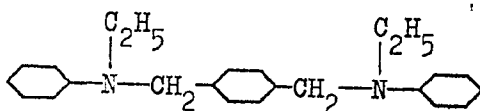
5.



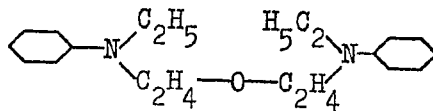
10.



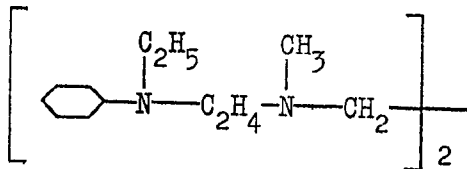
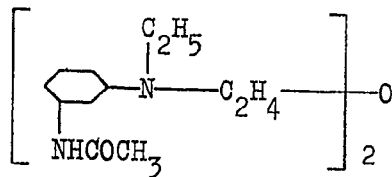
15.



20.



25.



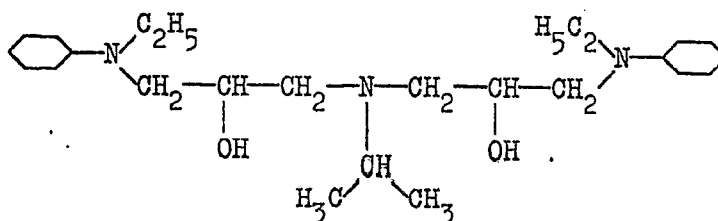


Componentes de copulación bifuncionales

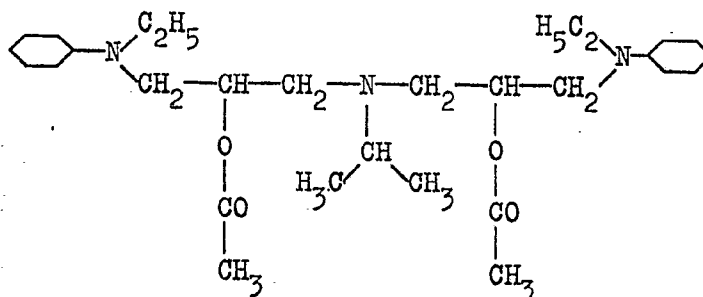
particularmente preferidos, que pueden copularse también con componentes diazoicos heterocíclicos y/o cuaternizables, son, por ejemplo, las diaminas siguientes, las cuales presentan

5. en posición beta respecto al átomo de nitrógeno dirigente de la copulación un respectivo grupo hidroxílico secundario, eventualmente acilado:

10.

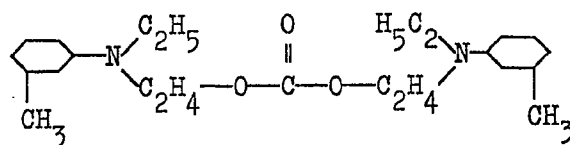


15.

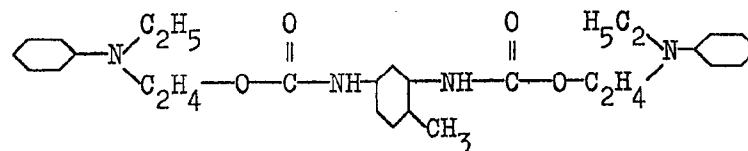


20.

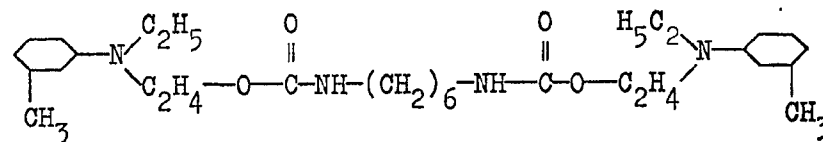
Otros componentes de copulación bifuncionales que pueden copularse con componentes diazoicos heterocíclicos y/o cuaternizables son las diaminas que contienen a lo menos un grupo acílico en el miembro puente, como por ejemplo:



5.

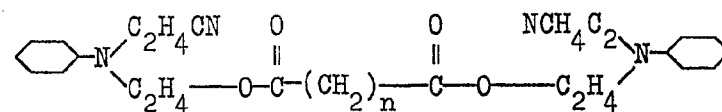


10.



15.

(n = 2 - 8)



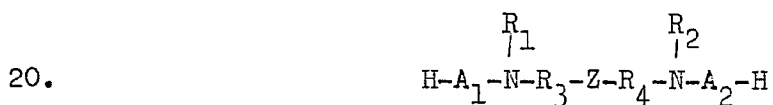


La copulación de los componentes de copulación bifuncionales puede efectuarse con ventaja en presencia de un acelerador de la copulación, como por ejemplo formamida, dimetilformamida o piridina.

5. Una clase preferida de los nuevos colorantes disazoicos de la fórmula (1) se distingue en que sus componentes diazoicos de las fórmulas  $D_1$  y  $D_2$  no contienen átomos de nitrógeno cuaternizables y en que de preferencia el miembro puente sin carácter de colorante de la fórmula Z no contiene ningún grupo acíclico y/o contiene a lo sumo un grupo N, beta-hidroxietílico o-propíclico y/o no representa ningún grupo  $-SO_2-$
- 10.

- De estos colorantes cabe destacar particularmente aquellos en los que los componentes diazoicos  $D_1$  y  $D_2$  se derivan de un monoaminobenceno substituido negativamente que
15. no contiene ningún otro grupo amínico eventualmente substituído.

Si el componente de copulación bifuncional de la fórmula



se copula con menos de 2 moles de un compuesto de diazonio de la fórmula  $D-N=N-Cl$ , se origina una mezcla que constituye una combinación de los colorantes disazoicos de este invento con colorantes monoazoicos, la cual se comprende igual-

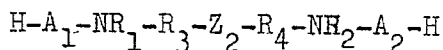


mente en el ámbito del invento aquí expuesto.

- La cuaternización puede efectuarse según el invento en los nuevos colorantes disazoicos de la fórmula (1) cuando en estos el miembro puente bivalente Z carece de puentes de éter, en particular de puentes de éter fenólico, y preferentemente además ningún enlace C-N-C interrumpe la cadena de carbono del miembro puente Z, el cual sin embargo debe estar interrumpido por un heteroátomo a lo menos, de preferencia por un grupo acílico a lo menos. Normalmente se
5. parte de colorantes disazoicos listos, que para ello se tratan con ésteres de ácidos minerales fuertes o de ácidos sulfónicos orgánicos, como por ejemplo sulfato de dimetilo, haluros de alquilo o aralquilo (como el bromuro de metilo o el cloruro de bencilo) o éster metílico de ácido metansulfónico, o con ésteres de ácido bencensulfónico, eventualmente
10. substituidos, como éster etílico de ácido 4-metil-, 4-cloro- o 4-nitrobencen-sulfónico. La alquilación se efectúa de preferencia por calentamiento en disolventes orgánicos indiferentes; por ejemplo, xileno, tetracloruro de carbono, o-diclorobenceno y nitrobenceno. Pero también pueden emplearse disol-
15. ventos como al anhídrido de ácido acético, la dimetilformamida, el acetonitrilo o el sulfóxido de dimetilo. Los colorantes cuaternizados contienen preferentemente como anión el radical de un ácido fuerte, como el ácido sulfúrico o sus semiésteres,
20. o un ión de haluro; pero pueden emplearse también como sales dobles, (por ejemplo, con cloruro de zinc) o como bases libres.
- 25.

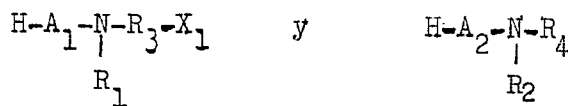


Se reivindican asimismo las diaminas de la fórmula



donde

5.  $R_1$  y  $R_2$  son átomos de hidrógeno o, preferentemente, grupos alquilénicos,  
 $R_3$  y  $R_4$  son grupos alquilénicos,  
 $Z_2$  es un radical bivalente que contiene a lo menos un grupo acílico (de preferencia, a lo menos 2 grupos acílicos) o respectivamente un radical diacílico como grupos bivalentes en la cadena principal que une entre sí los átomos de nitrógeno,
10. mientras que
15.  $\text{H-A}_1$  y  $\text{A}_2\text{-H}$  son radicales fenilénicos o naftilénicos.  
 Estas diaminas se obtienen cuando las acilaciones que se han descrito antes se efectúan con compuestos bifuncionales, en cuyo caso, sin embargo, en lugar de un componente de colorante se emplean los respectivos
20. componentes de copulación de las fórmulas





donde

$H-A_1$ ,  $H-A_2$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  tienen el mismo significado que antes,

mientras que

5.  $X_1$  y  $X_2$  representan un grupo que contiene a lo menos un átomo de hidrógeno reactivo (de preferencia un grupo de amino, mercapto o hidroxilo).

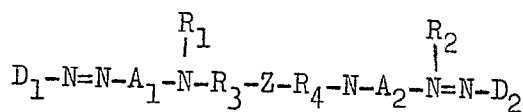
Los colorantes que se han descrito antes,

10. sus mezclas entre si y sus mezclas con otros colorantes azoicos se prestan admirablemente, sobre todo después de ponerlos en forma finamente dividida (por ejemplo, mediante molturación, empastamiento, reprecipitación, etc.), para teñir y estampar fibras sintéticas, como por ejemplo las del grupo de las fibras acrílicas o las fibras de acrilonitrilo, las de poliacrilonitrilo y las de polímeros mixtos de acrilonitrilo y otros compuestos de vinilo, como ésteres acrílicos, acrilamidas, vinilpiridina, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, polímeros mixtos de dicianetileno y acetato de vinilo, así como las de acrilonitrilo-polímeros mixtos de
15. bloque, las de poliuretano, triacetato y 2½-acetato de celulosa, poliamidas, como nilón 5, nilón 6.6 o nilón 12, y en particular las fibras de poliésteres aromáticos, como los de ácido tereftálico y etilenglicol o 1,4-dimetilolciclohexano, y
20. las de polímeros mixtos de ácido tereftálico e isoftálico y
25. etilenglicol.



Objeto de este invento es por lo tanto también un procedimiento para teñir o estampar fibras sintéticas, en particular <sup>fibras</sup> de poliéster, que se caracteriza por emplearse colorantes disazoicos insolubles en agua, carentes de grupos carboxílicos y sulfónicos, de la fórmula

5.



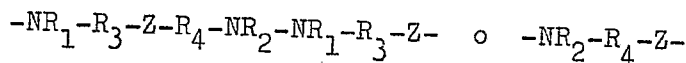
donde

10.  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno un átomo de hidrógeno o grupos alquílicos substituidos, que pueden estar unidos con el radical  $A_1$ , o respectivamente  $A_2$ , en posición orto respecto a los átomos de nitrógeno dirigentes de la copulación, formando en cada caso un anillo,

15.

$R_3$  y  $R_4$  sin grupos alquilénicos que unen los átomos de nitrógeno y Z por medio, preferentemente, de dos átomos de carbono a lo menos cada vez, en cuyo caso los grupos

20.



pueden formar un radical perhidropiracínico

$A_1$  y  $A_2$

son cada uno un radical p-fenilénico,



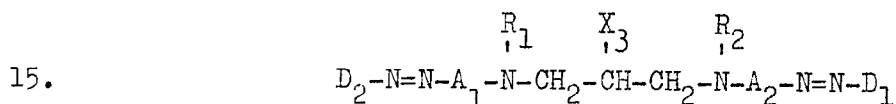
$D_1$  y  $D_2$  son cada uno el radical de un componente diazoico carente de átomos cuaternizados y

$Z$  es un miembro puente bivalente, sin carácter de colorante, que contiene preferentemente

5. a lo menos un heteroátomo, sus mezclas entre sí y sus mezclas con otros colorantes azoicos.

De preferencia, los átomos de nitrógeno dirigentes de la copulación están unidos entre sí por medio de 5 átomos a lo menos.

10. Un caso en el que los átomos de nitrógeno del colorante empleado dirigentes de la copulación están unidos entre sí por menos de 5 átomos, lo constituyen los colorantes de la fórmula



donde

$X_3$  representa un grupo hidroxílico o un átomo de bromo o de cloro,

mientras que

20.  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $D_1$  y  $D_2$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

El procedimiento tintóreo se lleva a cabo preferentemente con los colorantes que no contienen ningún grupo acílico en el miembro puente incoloro  $Z$  y en los que los



radicales  $R_3$  y  $R_4$ , en total, contienen a lo sumo una vez un grupo beta-hidroxietílico o beta-hidroxipropílico.

Entre los colorantes sulfurosos se eligen preferentemente aquellos en los que el radical Z no contiene

5. ningún grupo de la fórmula  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

Cuando los nuevos colorantes de la fórmula (1) citados antes contienen uno o dos radicales diazoicos cuaternizados de la fórmula  $D_1$  y/o de la fórmula  $D_2$ , sirven admirablemente para teñir fibras y tejidos del tipo del poliacrilo.

10. Asumen aquí lugar preferente los colorantes cuyo radical Z contiene a lo menos un radical acílico y/o cuyos radicales  $R_3$  y  $R_4$  representan en cada caso un grupo N-beta-hidroxietílico o N-beta-hidroxipropílico, eventualmente acilado.

15. Para teñir fibras acrílicas, es decir, fibras estructuradas, a lo menos en parte, a base de acrilonitrilo o dicianoetileno, son además, particularmente aptos los colorantes insolubles en agua, libres de grupos cuaternarios y en los que el puente Z contiene uno o varios grupos amínicos que están ligados no aromáticamente, o sea que no están unidos a un anillo aromático ni se hallan en un anillo de esta índole.
- 20.

Para teñir, los colorantes no cuaternizados, insolubles en agua, se emplean de conveniencia en forma finamente dividida y se tiñe con adición de dispersantes, como

25. lejía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos,



Por lo general es conveniente convertir los colorantes que se empleen, antes de la tinción, en un preparado tintóreo que contenga un dispersante y el colorante finamente dividido, en forma tal que, al diluir con agua el preparado tintóreo, se produzca una dispersión fina. Tales preparados tintóreos pueden obtenerse de manera conocida; por ejemplo, moliendo el colorante en forma seca o húmeda y con adición o sin adición de dispersantes durante la molienda.

- Para lograr tinturas más intensas sobre
10. las fibras de tereftalato de polietileno, resulta conveniente añadir al baño tintóreo un imbibidor o, en particular, realizar la operación tintórea bajo presión, a temperaturas superiores a 100° C (por ejemplo, de 120°C). En calidad de imbibidores son aptos los ácidos carboxílicos aromáticos (por ejemplo, el ácido benzoico o el ácido salicílico), los
  15. fenoles (como, por ejemplo, el orto- o para-oxidifenilo), el éster metílico de ácido salicílico, los compuestos halogenados aromáticos (como, por ejemplo, el clorobenceno, el o-diclorobenceno o el triclorobenceno), el fenilmetilcarbinol o el difenilo. En las tinturas bajo presión, resulta ventajoso acidificar ligeramente el baño tintóreo, por ejemplo
  20. mediante la adición de un ácido estéril, como el ácido acético.

Los colorantes insolubles en agua, no cuaternizados, que cabe emplear conforme a este invento resul-



- tan particularmente aptos para teñir por el procedimiento llamado "de la termofijación", según el cual el género que se ha de teñir se impregna, de preferencia a temperaturas de 60° C a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante que
5. contiene de conveniencia 1 a 50 % de urea y un espesante (en particular, alginato sódico) y se exprime como de ordinario. Conviene exprimir de modo que el género impregnado retenga líquido tintóreo en proporción de 50 al 100 % del peso inicial del género.
  10. Para la fijación del colorante, el género así impregnado se calienta (de conveniencia, después de secado previo; por ejemplo en una corriente de aire caliente) a temperaturas superiores a 100°, por ejemplo entre 180 y 210° C. Particular interés tiene dicho procedimiento
  15. de la termofijación para teñir tejidos mixtos de fibras de poliéster y fibras de celulosa, en especial algodón. En este caso el líquido de impregnación contiene, además del colorante insoluble en agua, no cuaternizado, que ha de emplearse según el invento, colorantes aptos para teñir el algodón,
  20. por ejemplo colorantes directos o colorantes de tina, o en particular los llamados colorantes reactivos, es decir, colorantes fijables a las fibras de celulosa con formación de un enlace químico, o sea por ejemplo colorantes que contengan un radical clorotriacínico o clorodiacínico. En este último caso
  25. resulta conveniente agregar a la solución de fulardeo un



- agente aceptor de ácido, por ejemplo un carbonato alcalino, un fosfato alcalino, un borato alcalino o un perborato alcalino, o respectivamente sus mezclas. Si se emplean colorantes de tina, es necesario, después del tratamiento térmico,
5. un tratamiento del tejido fulardeado que se realiza con una solución alcalinoacuosa de uno de los agentes de reducción usuales en la tintorería de tina.

- Las tinturas obtenidas por el procedimiento de este invento sobre fibras de poliéster se someten de conveniencia a un tratamiento final, por ejemplo mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.
- 10.

- En lugar de aplicarse por impregnación, los colorantes indicados pueden, según el procedimiento aquí expuesto, aplicarse también por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una tinta de estampar que, además de los agentes auxiliares usuales en la estampación (como humectantes y espesantes), contiene el colorante finamente disperso, eventualmente en mezcla con uno de los colorantes para algodón
- 15.
  20. que se han citado antes y eventualmente en presencia de ureas y/o de un agente aceptor de ácido.

- Por el procedimiento aquí expuesto se obtienen tinturas y estampados intensos, de excelentes propiedades de solidez, en particular buena solidez a la luz, a la sublimación, al decatizado, al lavado y al agua de cloro. Las tinturas
- 25.



sobre seda de acetato se distinguen además por buena solidez frente a los gases. Otra ventaja radica en la buena reserva para la lana y el algodón de los colorantes que se han de emplear conforme a este invento.

5. Para teñir fibras acrílicas, o sea fibras que están estructuradas, a lo menos en parte, por acrilonitrilo o dicianoetileno, se prestan asimismo singularmente los representantes insolubles en agua de los colorantes citados antes en los que el grupo Z contiene uno o varios grupos amínicos
10. que están ligados no aromáticamente, es decir, no están unidos a un anillo aromático ni se hallan en un anillo de este índole, cuando este anillo reduce considerablemente la basicidad del átomo de nitrógeno.

- Los nuevos colorantes no cuaternizados e
15. insolubles en agua pueden emplearse también para la tinción en la hilatura de poliamidas, poliésteres y poliolefinas. El polímero que se ha de teñir se mezcla, de conveniencia en forma de polvo, de gránulos o de retazos, como solución lista para hilar o en estado de fusión, con el colorante, el cual se
20. introduce en estado seco o en forma de una dispersión o solución en un disolvente, eventualmente volátil. Después de la distribución homogénea del colorante en la solución o la fusión del polímero, se elabora la mezcla de manera conocida por colada, compresión o extrusión, formando fibras, hilos, monofilamentos,
25. películas, etc.

Los nuevos colorantes, cuaternizados, y res-



- pectivamente las nuevas sales de colorante cuaternizadas, sirven para teñir y estampar las más diversas fibras totalmente sintéticas, como por ejemplo fibras de cloruro de polivinilo, fibras de poliamida, fibras de poliuretano y asimismo fibras de poliéster, como las de tereftalato de polietileno; pero en particular materias fibrosas de poliacrilonitrilo o fibras de cianuro de polivinilideno y sus copolímeros con otros monómeros. Los nuevos colorantes sirven además para la tinción en la masa de productos de polimerización del
5. acrilonitrilo, de poliolefinas y también otras masas plásticas, así como para teñir colores al óleo y barnices. Puede hallar también empleo el procedimiento de termofijación que se ha mencionado antes.

Los nuevos colorantes constituyen también

15. en parte pigmentos valiosos, que pueden emplearse para las más diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa o éteres y ésteres de celulosa, para preparar tintas, en particular tintas para bolígrafos, y asimismo para preparar
20. barnices o formadores de barnices, soluciones y productos teñidos hechos a base de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales (como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, resinas alquídicas y fenoplastos), poliolefinas (como poliestireno,
25. cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno y polia-



crilonitrilo), goma, caseína, silicona y resinas de silicona.

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 expresadas en grados centígrados.

5.

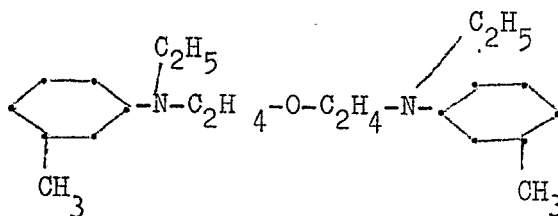
Preparación de los componentes de copulación bifuncionales

Receta I

Se agitan durante 15 horas, con calentamiento y en reflujo, 48,8 partes de N-etil-N-(beta-oxietil)-m-toluidina en 30 volúmenes de benceno seco con 11 partes de sodio metálico. Se elimina el exceso de sodio y a continuación se añaden 53,8 partes de N-etil-N-(beta-cloroetil)-m-toluidina en 50 volúmenes de benceno seco, así como 4 partes de yoduro sódico. Se calienta la mezcla durante largo tiempo con agitación y en reflujo y luego se la diluye con benceno seco. Se filtra para separar el cloruro sódico que se ha originado y el yoduro sódico, se concentra el filtrado y se le destila. El producto hierve entre 185 y 195° a 0,1 Torr. La amina obtenida corresponde a la fórmula

10.

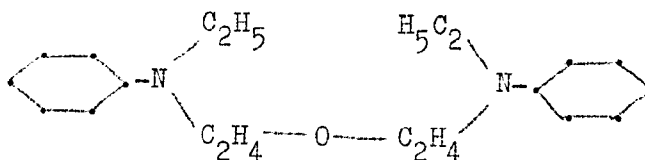
15.





Análisis: calculado: C 77,6% H 9,5% N 8,2%  
hallado: C 77,9% H 9,7% N 8,3%.

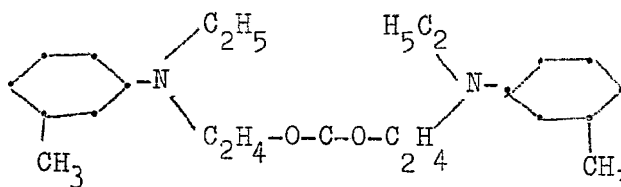
si en lugar del derivado de toluidina se emplea el respectivo derivado de anilina, se obtiene la amina  
5. de la fórmula



10. en forma de un aceite viscoso de color amarillo, que hierve a temperatura de 150 a 170°/0,01 mm de Hg.

#### Receta II

- En baño de aceite, se calientan despacio hasta 170°, agitando, 36 partes de N-etil-N-(beta-oxietil)-
15. m-toluidina con 12,5 partes de éster dietílico de ácido carbónico y 0,2 partes de sodio, lo que hace que se destile etanol. Al cabo de algún tiempo se deja enfriar, se recoge el residuo en benceno y se le sacude con agua. Se seca la fase bencénica, se elabora el benceno y se destila el producto bruto.
20. Se obtienen 18,2 partes de un aceite de color amarillo claro y punto de ebullición de 195 a 205° a 0,02 Torr, que tiene la fórmula

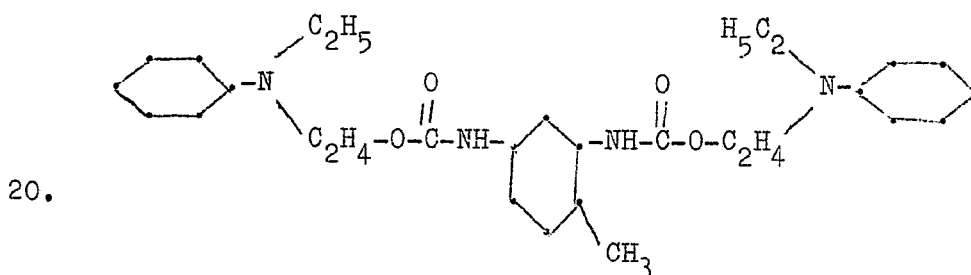


5. Análisis: calculado: C 71,8% H 8,4 % N 7,3 %  
 hallado : C 72,3% H 8,4 % N 7,2 %.

Receta III

Se calientan en baño a temperatura de 90 a 95° 50 partes de N-etil-N-(beta-oxietil)-anilina y 26 partes de 2,4-diisocianato de toluileno en 50 partes de benceno seco. Con el enfriamiento cristalizan 73,3 partes del producto bruto en forma de cristales incoloros de punto de fusión 108 a 115°. Después de una recristalización en metanol, el punto de fusión se halla entre 113 y 116°.

15. El producto tiene la fórmula

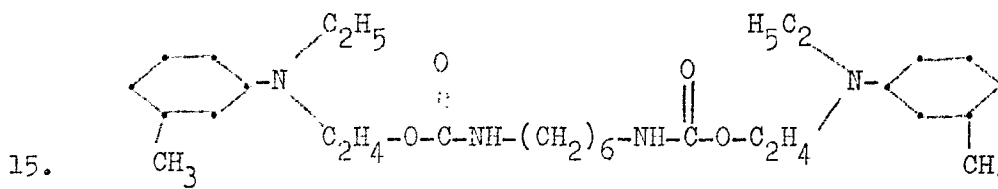




Análisis: calculado: C 69,0% H 7,2% N 11,1%  
 hallado: C 69,1% H 6,9% N 11,5%

Receta IV

- Si se emplean 54 partes de N-etil-N-(beta-oxietil)-m-toluidina, 25 partes de 1,5-diisocianato de hexametileno y 50 partes de benceno y se procede como en la receta II, se obtienen, después de la adición de 80 partes de alcohol etílico y del enfriamiento, 46 partes de un producto bruto con punto de fusión de 58 a 60°. Después de una recristalización en metanol, el punto de fusión se halla entre 60 y 62°. El producto
10. tiene la fórmula



Análisis: calculado: C 68,4% H 8,8% N 10,6%  
 hallado : C 68,4% H 8,6% N 10,5%.

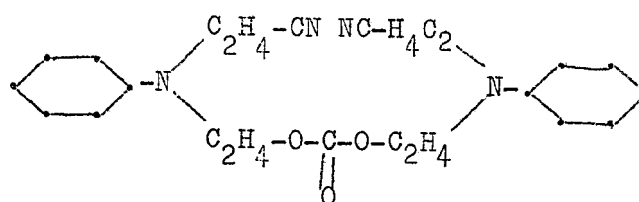
Receta V

20. En 100 partes de clorobenceno saturado con fosgeno se instilan, a 0°, 19 partes de N-beta-oxietil-N-



- beta-cianoetil-anilina en 100 partes de clorobenceno. Se agita durante 3 horas a dicha temperatura, con introducción constante de fosgeno, y a continuación se calienta hasta 50 a 55°, se agita a esta temperatura durante unos 30 minutos y se
5. calienta luego hasta 80-85°. A esta temperatura y con agitación se introduce todavía fosgeno hasta que está formada una solución límpida. Luego se barre el exceso de fosgeno insuflando nitrógeno y se filtra la solución caliente. Se añade esta solución a 19 partes de N-beta-oxietil-N-beta-
10. cianoetil-anilina y, agitando, se calienta en reflujo durante 24 horas. Luego se elimina por completo el disolvente en vacío y se añaden al residuo 10 cc de etanol. Al cabo de dos a tres días, el residuo se ha solidificado en su mayor parte. Después de filtrar, se tritura el residuo con etanol
15. frío y se vuelve a filtrar. Con la recristalización se obtiene un producto de la fórmula

20.



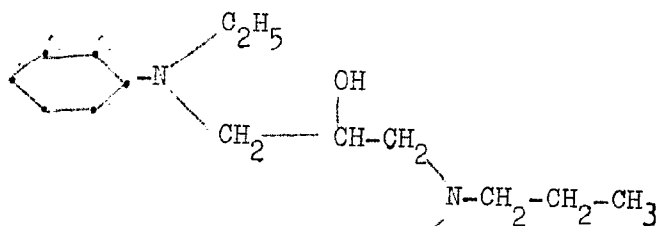
Análisis: calculado: C 67,96% H 6,45% N 13,79%  
hallado: C 68,21% H 6,37% N 13,56%



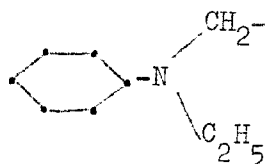
Receta VI

Se agitan a temperatura de 140 a 150°, durante 30 horas, 30 partes de N-etilanilina, 17,1 partes de beta,gamma,beta',gamma'-diepoxi-tripropilamina (preparada según la patente francesa 1 137 175), 30 volúmenes de clorobenceno y 10 gotas de trietilamina. Luego se elimina el disolvente en vacío y se destila el residuo en alto vacío. Se obtiene en forma de aceite viscoso la beta,beta'-dihidroxi-gamma,gamma'-di-(N-fenil-N-etilamino)-tripropilamina, de la fórmula

10.



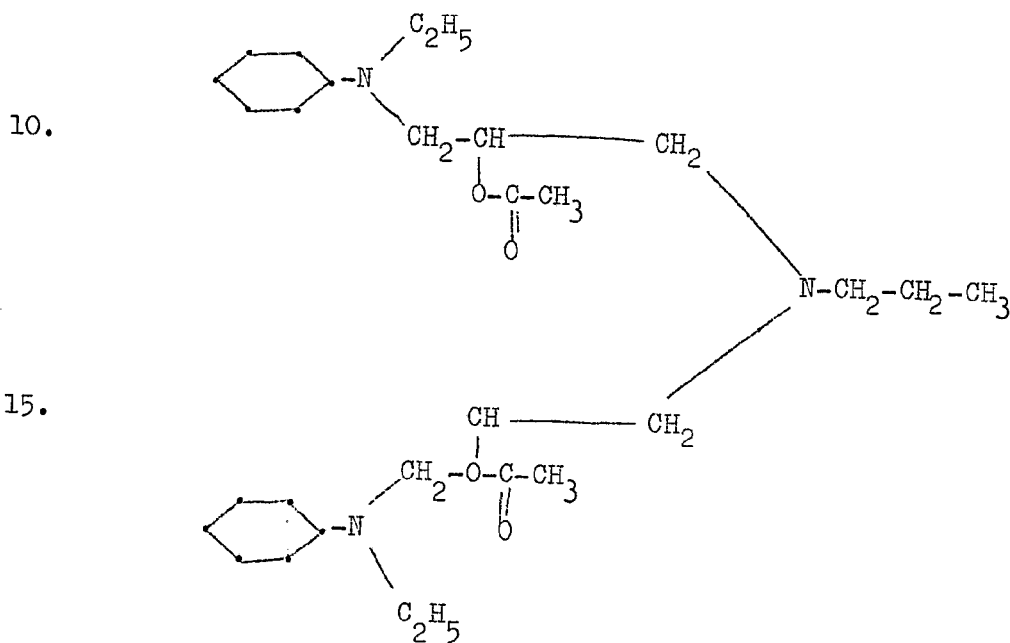
15.



Análisis:	calculado:	C 72,60%	H 9,15%	N 10,16%
	hallado:	C 72,3 %	H 9,7 %	N 10,2 %

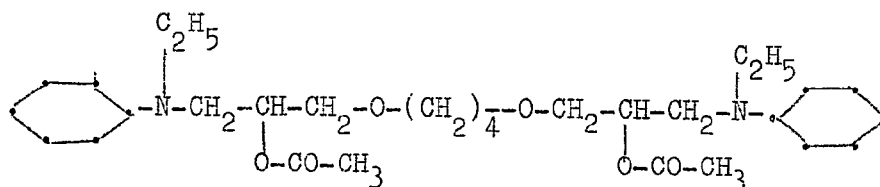


30 partes de la beta,beta'-dihidroxi-gamma,  
 gamma'-di-(N-fenil-N-etilamino)-tripropilamina se calientan  
 en reflujo junto con 100 volúmenes de anhídrido de ácido  
 acético, durante 3 horas. A continuación se elimina el di-  
 5. solvente en vacío y se destila el residuo en alto vacío.  
 Se obtiene en forma de aceite la beta,beta'-diacetoxi-gamma,  
 gamma'-di-(N-fenil-N-etilamino)-tripropilamina de la fórmula

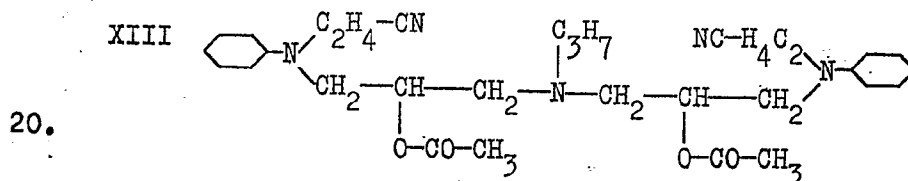
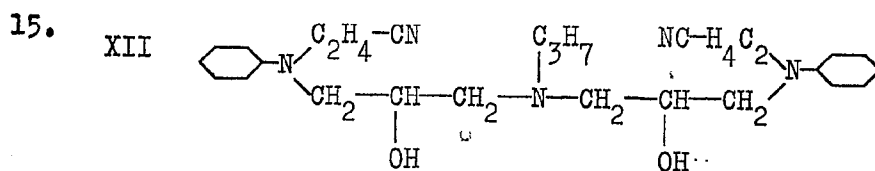
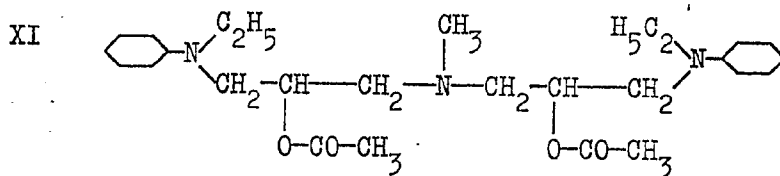
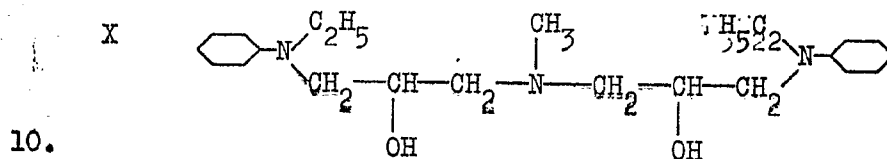
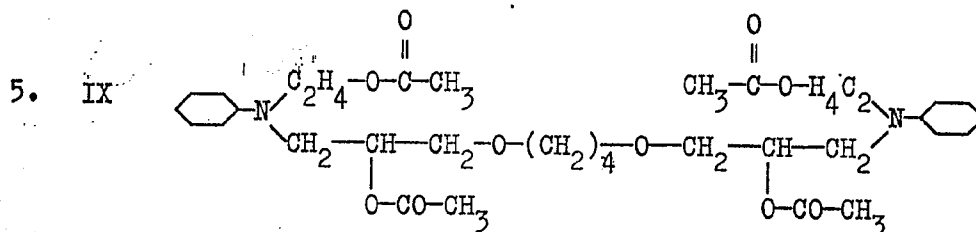
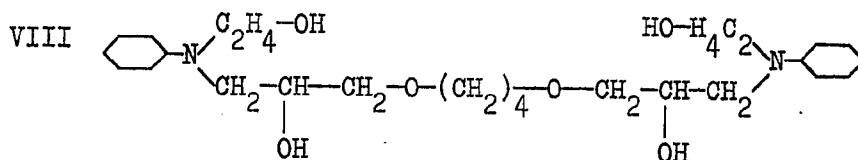


20. Análisis:    calculado: C 69,99%    H 8,71%    N 8,44%  
                   hallado:    C 69,6 %    H 8,8 %    N 8,6 %



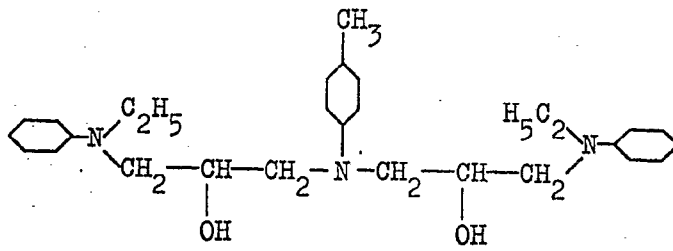


5. De manera exactamente análoga se prepararon los componentes azoicos bifuncionales que se indican a continuación. Después de acetilados, los productos de la acetilación se emplearon sin más purificación para preparar colorantes disazoicos. Este proceder tiene la ventaja de que cualquier exceso de mono-*l*quilanilina que pueda existir se convierte en el correspondiente derivado N-acílico, el cual despliega capacidad de copulación/<sup>mucho</sup>menor que la de los componentes de copulación bifuncionales y prácticamente no copula en las condiciones de copulación indicadas más adelante.
10. Todos los productos que se indican a continuación se obtuvieron en forma de aceites viscosos.



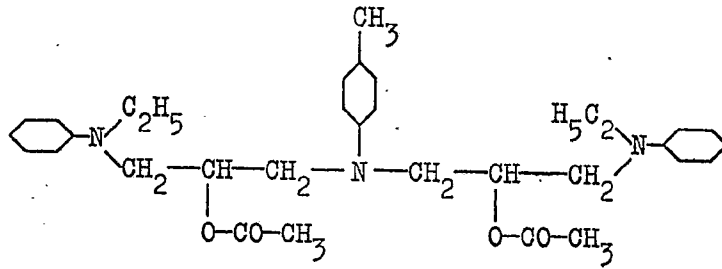


XIV

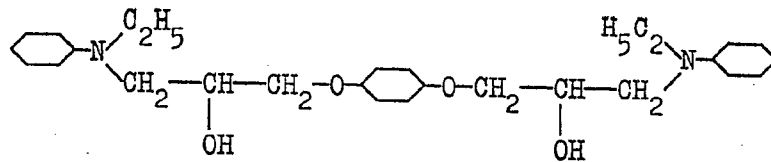


5.

XV

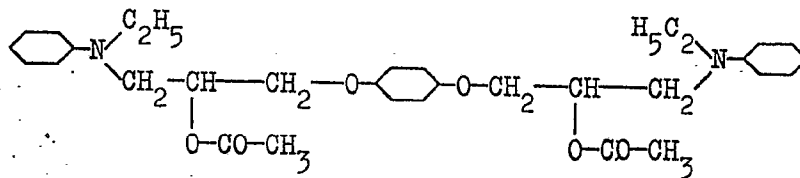


10. XVI



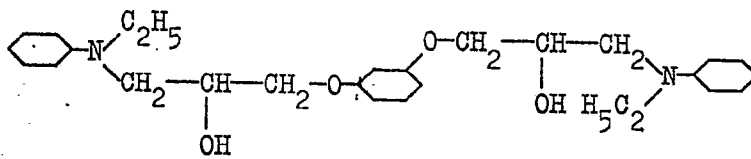
XVII

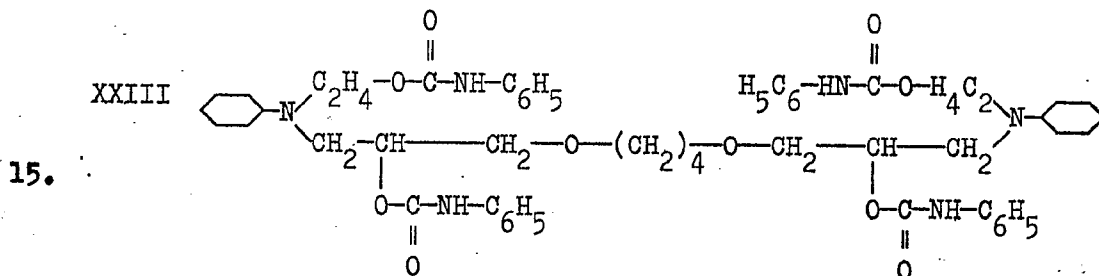
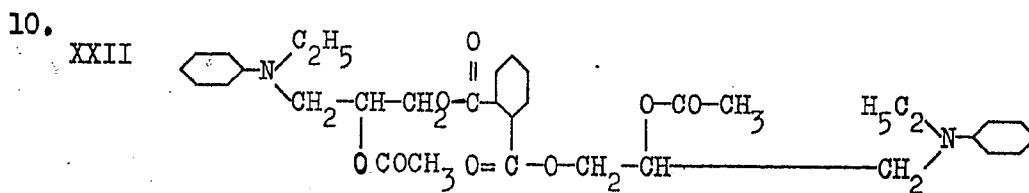
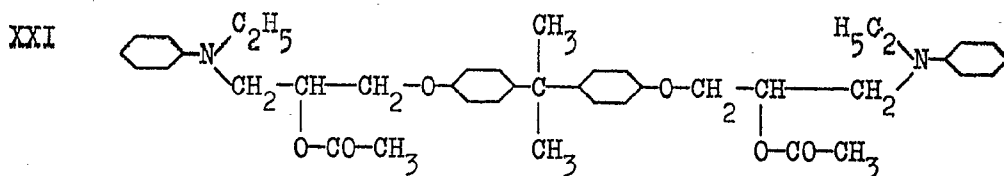
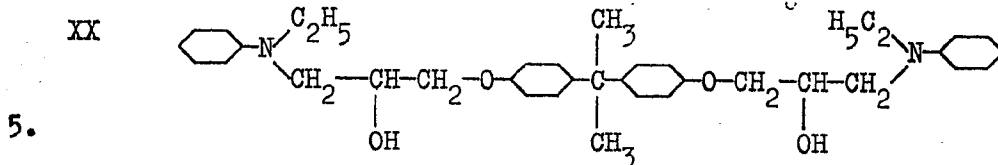
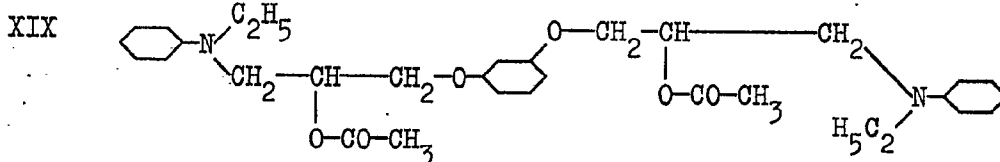
15.

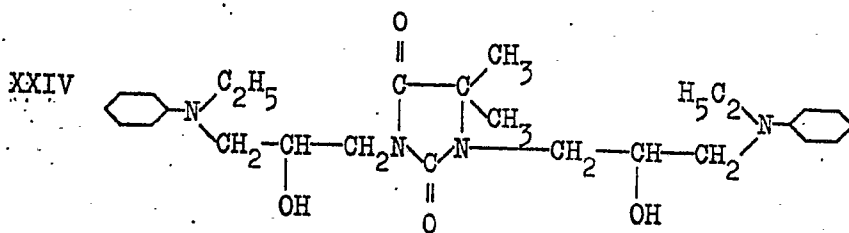


XVIII

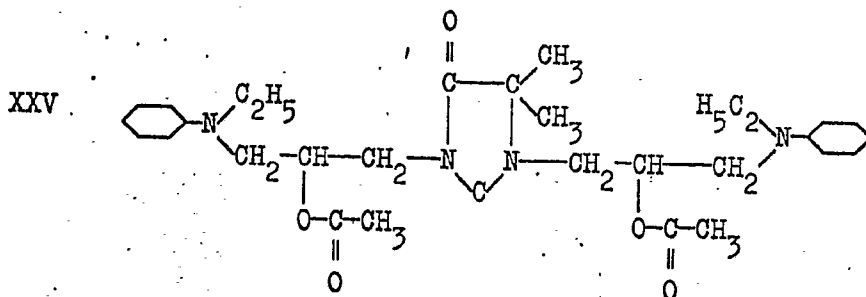
20.







5.





EJEMPLO 1.

- Se introducen 3,4 partes de 2-ciano-4-nitroa-
- nilina, por porciones, en 30 partes de monohidrato de ácido sulfúrico en las que se han disuelto 1,4 partes de nitrito
5. sódico. Al cabo de algún tiempo, se vierte este componente diazoico en 150 partes de hielo y, después de destruir el ni-
- trito sobrante, se mezcla con una solución de 3,6 partes de éster di-beta-(feniletilamino)-etílico de ácido carbónico en 75 partes de ácido acético glacial. Al cabo de algún tiempo,
10. mientras se refrigera a temperatura de 10° como máximo, se precipita el colorante por amortiguación con lejía de sosa cáustica al 30%. Este colorante tinte las fibras de poliéster con matices de rojo burdeos, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.
15. Se obtiene el mismo colorante por reacción de 2 moles de N-[4-(2'-ciano-4'-nitrofenil-azo)-fenil]-N-etilaminooctanol con 1 mol de fosgeno.



EJEMPLO 2.

5. Si se actúa como en el ejemplo 1 y se emplea, en lugar de 3,6 partes del éster di-beta-(feniletilamino)-etilico de ácido carbónico, 4,1 partes del éster di-[beta-fenil-beta'-cianoetilamino]-etilico de ácido carbónico, se obtiene un colorante que tiñe el poliéster con matices rojos de excelentes propiedades de solidez.

EJEMPLO 3.

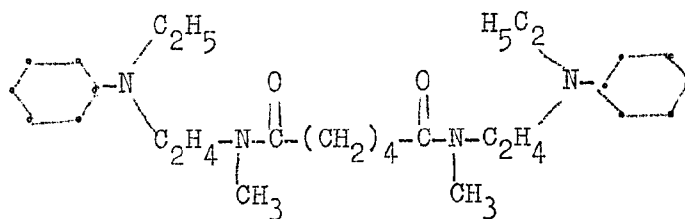
10. Si se actúa como en el ejemplo 1 y se emplean, en lugar de 3,6 partes del éster di-beta-(feniletilamino)-etilico de ácido carbónico, 4,6 partes del éster di-[beta-fenil-beta'-cianoetilamino]-etilico de ácido succínico, se obtiene un colorante que tiñe el poliéster con matices rojos de excelentes propiedades de solidez.
- 15.



EJEMPLO 4.

Se disuelven en 50 volúmenes de piridina 24,9 partes de N-etil-N'-2'-metilaminoetil)-anilina (sintetizada a base del éster p-toluensulfónico de N-etil-N-2'-oxietilanilina y metilamina), se instilan en la solución, a temperatura de 10 a 20°, 12,8 partes de dicloruro de ácido adípico, se calienta hasta 80°, agitando, en el curso de una hora, se agita durante 2 horas a 80°, se vierte en caliente sobre hielo, se neutraliza con solución sódica al 10%, se recoge en benceno, se lava la fase orgánica con solución de cloruro sódico, se seca con cloruro de calcio, se filtra y se concentra. Quedan 19,3 partes del producto de la fórmula

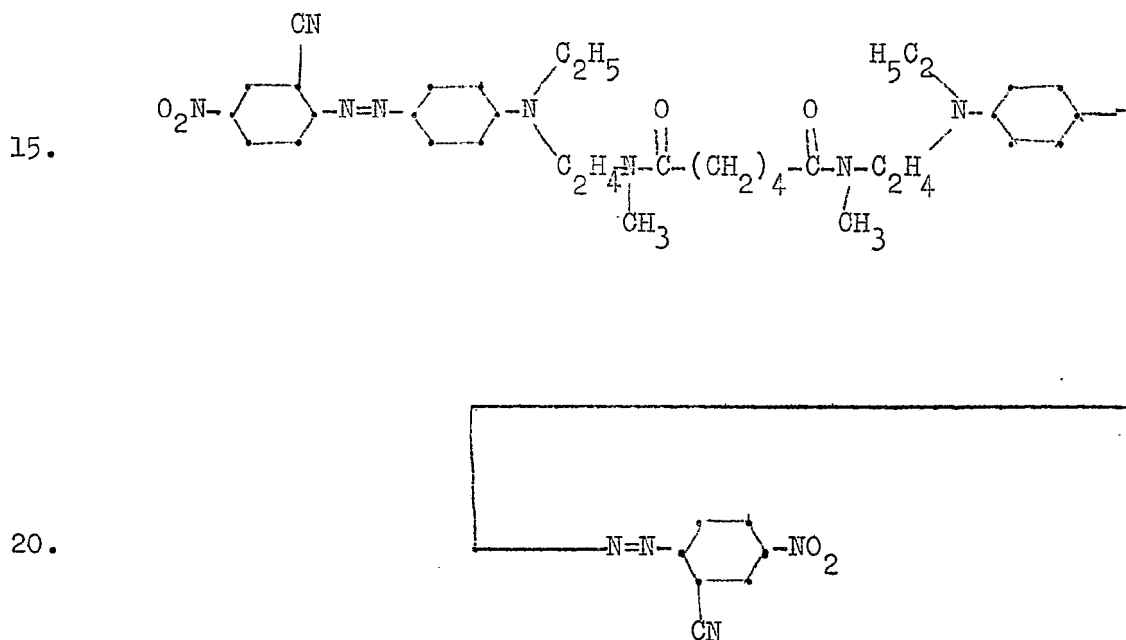
15.



20. en forma de aceite castaño.



- Se diazoan de la manera ordinaria con ácido nitrosil-sulfúrico 1-n y a la temperatura de 15 a 25° 1,64 partes de 2-ciano-4-nitroanilina y a continuación se vierte en hielo y se trata con un poco de ácido sulfamínico. A esta
5. mezcla se añaden, agitando y a temperatura de 0 a 5°, una solución de 2,3 partes del producto que se ha descrito antes en 20 volúmenes de ácido acético glacial, se agita durante la noche a temperatura de 0 a 5°, se filtra por succión para separar la papilla cristalina, se lava ésta con agua
10. hasta neutralidad y se la seca en el armario de vacío a 40°. Quedan 3,3 partes del colorante de la fórmula



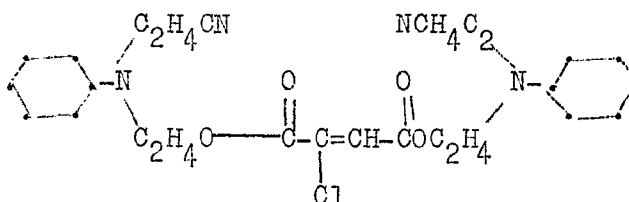
Este colorante tiñe el material de poliéster con maticos rojos azulados, de buenas propiedades de solidez.



EJEMPLO 5.

Se disuelven en 70 volúmenes de benceno  
soco 50,9 partes de N-beta-cianoctil-N-beta-hidroxiethyl-  
-anilina. A esta solución se añaden a gotas y agitando 25  
partes de dicloruro de ácido alfa-clorofumárico y a con-  
tinuación se agita durante 4 horas en reflujo, se vierte  
en agua/hielo, se neutraliza con sosa, se separa la fase  
bencénica, se seca con cloruro de calcio, se filtra y se  
concentra el filtrado. Quedan 58.5 partes del producto de  
la fórmula

10.

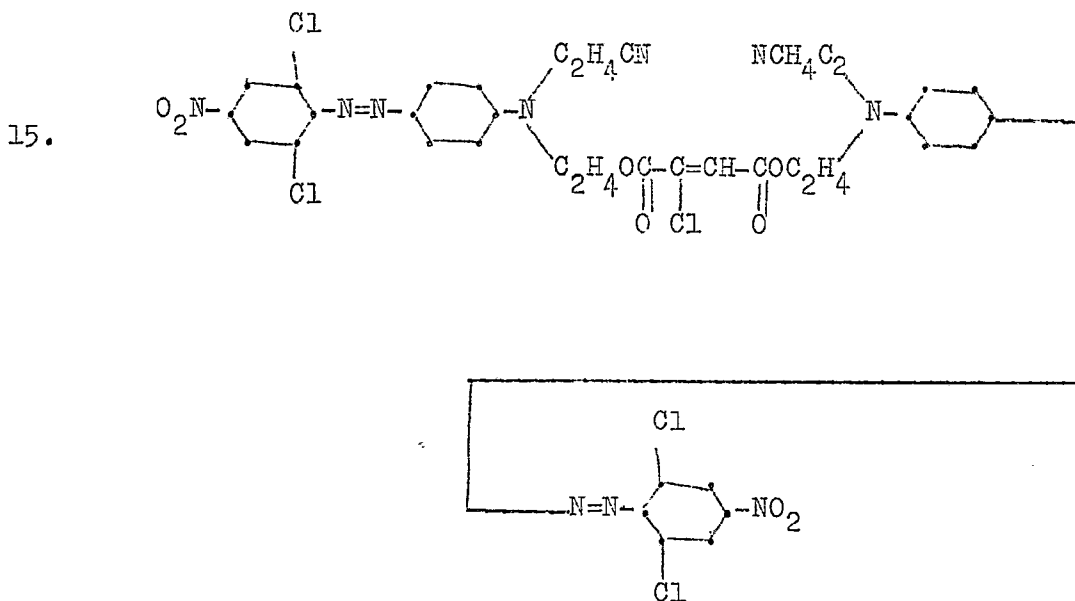


en forma de un aceite de color castaño. En el cromatograma  
de capa delgada no se percibe ya material de partida.

15.



Se diazoan en 44 volúmenes de ácido nitro-sil-sulfúrico 1-n, a 35° a lo sumo, 9,65 partes de 2,6-di-cloro-4-nitroanilina (al 94,6%) y luego se vierte en hielo/agua. 9,9 partes del producto descrito antes se disuelven en 200 volúmenes de acetona y se mezclan con 40 volúmenes de agua. En esta solución se instala, a temperatura de -5 a 0°, el componente diazoico, se agita durante la noche a 0°, se separa el producto por succión, se le lava hasta neutralidad y se lo seca. Se obtienen 17,7 partes de colorante de la fórmula



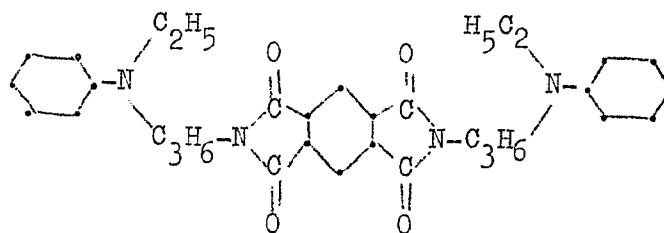
20. que tinte los materiales de poliéster con matices pardosmarrillos de excelentes propiedades de solidez.



EJEMPLO 6.

5. Se funden conjuntamente a 180°, durante algunas horas, 71,2 partes de N-etil-N-3'-amino-propil-anilina (obtenida hidrogenando a presión N-etil-N-beta-cianoetil-anilina en anoniaco líquido) y 43,6 partes de anhídrido de ácido pironetílico. Después del enfriamiento, se disuelve el aceite de color rojo pardusco en 1000 volúmenes de cloroformo caliente se enfría, se separa por filtración la masa rojiza de cristales, se la lava con cloroformo y se la seca en el armario de vacío. Quedan 60 partes del producto de la fórmula

10.



15.

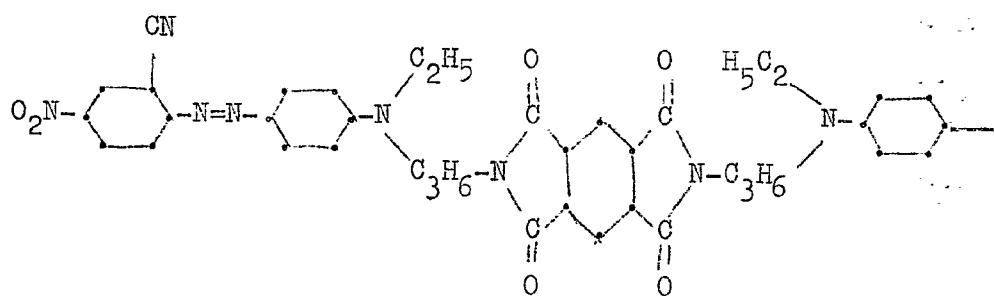
Análisis: N calculado: 10,4%  
 N hallado: 10,2%

20. Se diazoan de la manera ordinaria 1,63 partes de 2-ciano-4-nitro-anilina en 10 volúmenes de ácido nitrosil-sulfúrico 1-n y se vierte en hielo/agua. A esta mezcla se

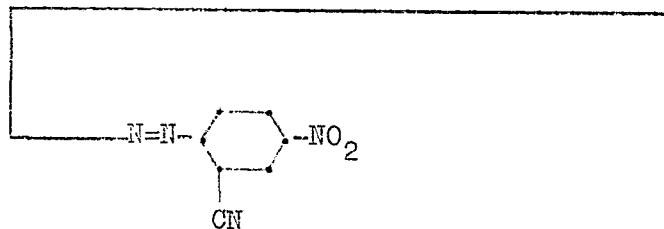


añade una solución de 2,7 partes del producto descrito antes disueltas en 50 volúmenes de ácido sulfúrico 2-n y se agita durante algunas horas a temperatura de 0 a 5°. Se separa por succión el colorante disazoico, oscuro y cristalino, de la fórmula

5.



10.



15.

que se lava con agua hasta neutralidad, se lava con un poco de alcohol y se seca. Este colorante tiñe el material de poliéster con matices violados, de muy buenas propiedades de solidez.

Si se hacen reaccionar entre sí los componentes resacñados en las columnas II y III de la tabla que sigue, se obtiene un componente azoico que, al ser copulado con doble cantidad molar de los componentes diazoicos mencionados en la columna II, da un colorante cuyo matiz sobre el poliéster está indicado en la columna IV.

20.



	I	II	III	IV
	7 2-ciano-4,6-dinitro-anilina	N-beta-hidroxi- etil-N-beta- -cianoetil-anilina	fosgeno	violado
5.	8 4-nitroanilina	"	"	anaranjado
	9 2-ciano-4-nitro-anilina	"	dicloruro de tereftaloilo	rojo
10.	10 "	"	diisocianato de 1,6-hexa- metileno	"
	11 "	"	dicloruro de ácido adípico	"
15.	12 2-cloro-4-nitro-anilina	"	fosgeno	anaranjado
	13 2,6-dicloro-4-nitro-anilina	N-etil-N-beta- -hidroxi- -etil-anilina	"	castaño
	14 "	N-beta-hidroxi- etil-N-beta-cia- noetil-anilina	"	pardoama- rillento
20.	15 2-ciano-4-nitro-anilina	N-beta-hidroxi- etil-N-beta-cia- noetil-anilina	2,4-diisocia- nato de tolui- lono	rojo



	I	II	III	IV
16	2-ciano-4-nitro- -anilina	N-beta-hidroxi- etil-N-beta-ci- anoetil-anilina	dicloruro de áci- do tiofen-2,5-di- carboxílico	rojo
17	"	N-etil-N-beta- -hidroxi-etil-ani- lina	2,4-diisocianato de toluileno	violado
18	"	N-etil-N-beta-hi- droxi-etil-3-metil- -anilina	1,6-diisocianato de hexametileno	"
19	"	N-etil-N-beta-hi- droxi-etil-anilina	fosgeno	burdeos
20	2-ciano-4-nitro- -6-cloro-anilina	N-etil-N-beta-hi- droxi-etil-3-metil- anilina	N-beta-cloroetil- -N-etil-3-metil- -anilina	azul violado
21	2-ciano-4-nitro- -anilina	"	"	violado
22	"	N-etil- y N-beta- cianoetil-N-beta- hidroxi-etil-ani- lina	fosgeno (con ése- ter de ácido N- -beta-cianoetil- -N-beta-hidroxi- etil-anilino-clo- rocarbónico como producto interme- dic)	rojo
23	2-benzoil-4,6- -dinitro-anili- na	N-beta-cianoetil- -N-beta-hidroxi- etil-anilina	dicloruro de áci- do succínico	"



	I	II	III	IV
	24 4-nitroanilina	N-beta-etil-N-beta-hidroxi-3-metilanilina	dicloruro de ácido tereftálico	rojo
5.	25 2,6-dicloro-4-nitro-anilina	"	"	burdeos
	26 2-cloro-4-nitro-anilina	"	"	"
10.	27 4-nitro-anilina	"	dicloruro de ácido 2,6-piridin-dicarbóxílico	rojo
	28 2-ciano-4-nitro-anilina	"	"	viclado
	29 2,5-dicloro-4-nitro-anilina	"	"	castaño
15.	30 4-nitro-anilina	"	dicloruro de ácido isoftálico	pardo anaranjado
	31 2-cloro-4-nitro-anilina	"	"	burdeos



	I	II	III	IV	
	32	2,6-dicloro-4-nitro-anilina	N-beta-etil-N-beta-hidroxi-3-metil-anilina	dicloruro de ácido ftálico	castaño
5.	33	4-nitro-anilina	"	$(Cl-CO-CH_2CH_2)_2S$	anaranjado
	34	2-ciano-4-nitro-anilina	"	"	violado
10.	35	2,6-dicloro-4-nitro-anilina	"	"	castaño
	36	2-ciano-4-nitro-anilina	N-beta-cianoetil-N-beta-hidroxi-etil-anilina	dicloruro de ácido fumárico	rojo
15.	37	2,6-dicloro-4-nitro-anilina	"	"	pardo amarillento
	38	4-nitro-anilina	N-gamma-aminopropil-N-etil-anilina	"	escarlata
20.	39	2-ciano-4-nitro-anilina	N-beta-cianoetil-N-beta-hidroxi-etil-anilina	dicloruro de ácido 2-clorofumárico	rojo



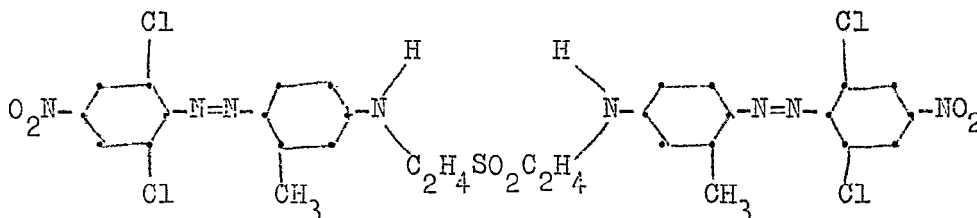
	I	II	III	IV
40	4-nitro-anilina	N-beta-cianoetil- -N-beta-hidroxi- etil-anilina	dicloruro de áci- do fumárico	anaran- jado
5. 41	2-ciano-4-nitro- -anilina	N-bencil-N-beta- -hidroxi-etil-ani- lina	N-bencil-N-beta- -cloroetil-anili- na	rubí
42	2-cloro-4-nitro- -anilina	"	"	escar- lata
43	2-cloro-4-metil- -sulfonil-anili- na	"	"	amari- llo ro- jizo
10. 44	2-ciano-4-nitro- -anilina	N-etil-N-beta- -hidroxi-etil- -anilina	dicloruro de áci- de isoftálico	violado
45	"	"	dicloruro de áci- de tiofen-2,5- -dicarboxílico	"



EJEMPLO 46.

A temperatura de 25 a 30°, se introducen 4,4 partes de 2,6-dicloro-4-nitro-anilina en 20 volúmenes de ácido nitrosil-sulfúrico 1-n, se agita durante una hora y a continuación se vierte en hielo y se trata con ácido sulfaníico. A esta mezcla se añade, a 0°, una solución de 3,32 partes de bis-[2-(m-toluidino)-etil]-sulfona (preparada según el ejemplo 3 de la patente inglesa 1 076 380) en 20 volúmenes de ácido acético glacial, lo que hace que se precipite el colorante de la fórmula

10.



15.

Se agita a 0° durante 4 horas y a continuación se separa el colorante por succión, se le lava con agua fría hasta neutralidad y se lo seca. Este colorante tiñe el material de poliéster con matices anaranjados parduscos, de buenas propiedades de solidez.

20.





	I	II	III	IV
48			rubi	---
49	"		rojo	---
50	"		violeta	---
51			rojo	rojo

5.

10.

15.

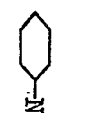
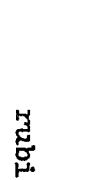



20.

25.

30.





	I	II	III	IV
56			<p>rubi</p>	-
57	"		<p>violado</p>	-
58	"		"	-
59	"		"	-

5.

10.

15.

20.

25.



	I	II	III	IV
60				
61	"			

5.

10.

15.

20.

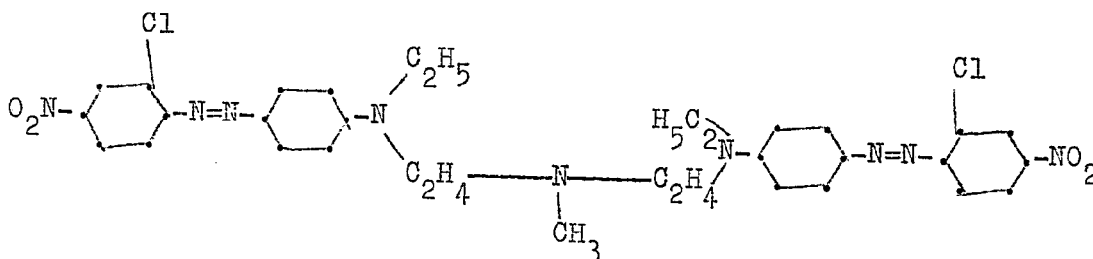
25.



EJEMPLO 62.

- Se suspenden 3,45 partes de 2-cloro-4-nitro-  
 -anilina en 40 volúmenes de agua y 6 volúmenes de ácido clor-  
 hídrico concentrado, se enfría hasta 0° y se diazoa con 6  
 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico. A continuación  
 5. se destruye con ácido sulfamínico el exceso de nitrito y se  
 instila la solución, a temperatura máxima de 10°, en una  
 solución de 3,25 partes de N,N-di-[beta-(N'-fenil-N'-etil-  
 -amino)-etil]-metilamina en 150 volúmenes de dimetilformamida.  
 Al cabo de algún tiempo se ajusta con lejía de sosa cáustica  
 10. a pH entre 6 y 7 y se agita todavía un poco la solución de  
 colorante. Por último, se precipita el colorante por adición  
 de una mezcla de hielo y agua. Se separa de la solución acuo-  
 sa el colorante, con una centrifugadora, y se le seca en  
 vacío. Se obtiene un producto de la fórmula

15.



20. que tiñe el poliéster y el poliacrilonitrilo con matices  
 rojos.

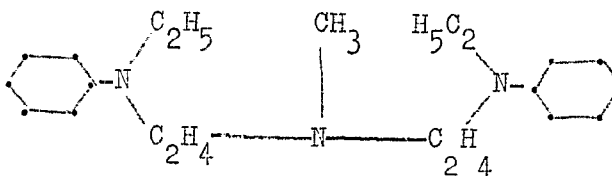


Preparación del componente de copulación bifuncional

5. Se agitan en reflujo y a 80º, durante 2 horas, 256 partes del éster toluensulfónico de N-etil-N-beta-hidroxi-etilanilina, 290 partes de etanol y 80 partes de solución acuosa de metilamina al 35%. Se evapora la mezcla reaccional bajo presión reducida, se recoge el residuo en agua, se alcaliniza intensamente con 100 partes de lejía de sosa cáustica concentrada y se extrae con cloroformo la suspensión obtenida.

10. Después del secado, se evapora la solución clorofórmica sobre sulfato sódico calcinado y a continuación se destila el residuo en alto vacío. Después de separar el destilado preliminar, se obtiene el compuesto de la fórmula

15.



20. en forma de aceite prácticamente incoloro, con punto de ebullición de 155º/0,04 Torr.

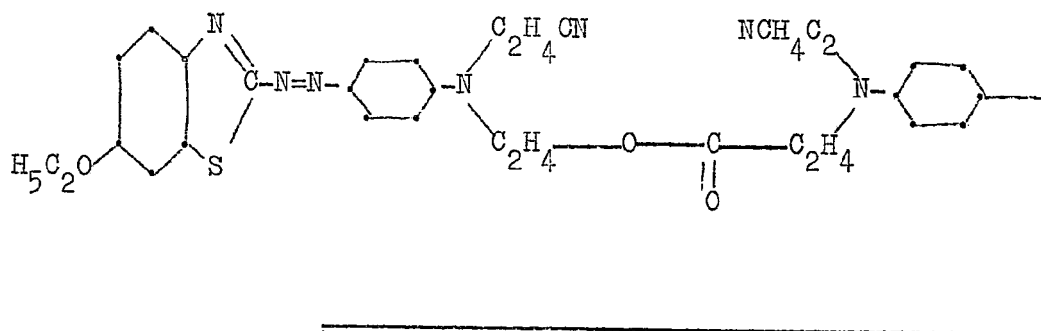


EJEMPLO 63.

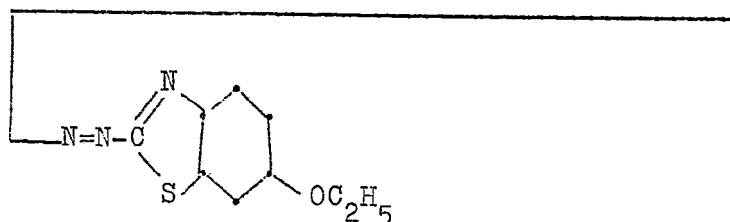
5. A temperatura de 0 a 5° y con adición de ácido acético glacial/ácido propiónico, se diazoan en 20 volúmenes de ácido nitrosil-sulfúrico 1-n 3,88 partes de 2-amino-6-etoxi-benzotiazol y a continuación se instila esta solución, a temperatura máxima de 10°, en una solución de 4,06 partes de diéster de ácido carbónico de N,beta-

10. -cianoetil-N-beta-oxietil-anilina en 100 cc de dimetilformamida. A continuación se agita durante la noche a temperatura de 0 a 5°, se neutraliza con lejía de sosa cáustica al 30% y se precipita el colorante con adición de agua. Después de filtrar y secar en vacío, se obtiene un colorante de la fórmula

15.



20.



que tinte las fibras de poliéster con tonos anaranjados, de buena solidez a la sublimación.

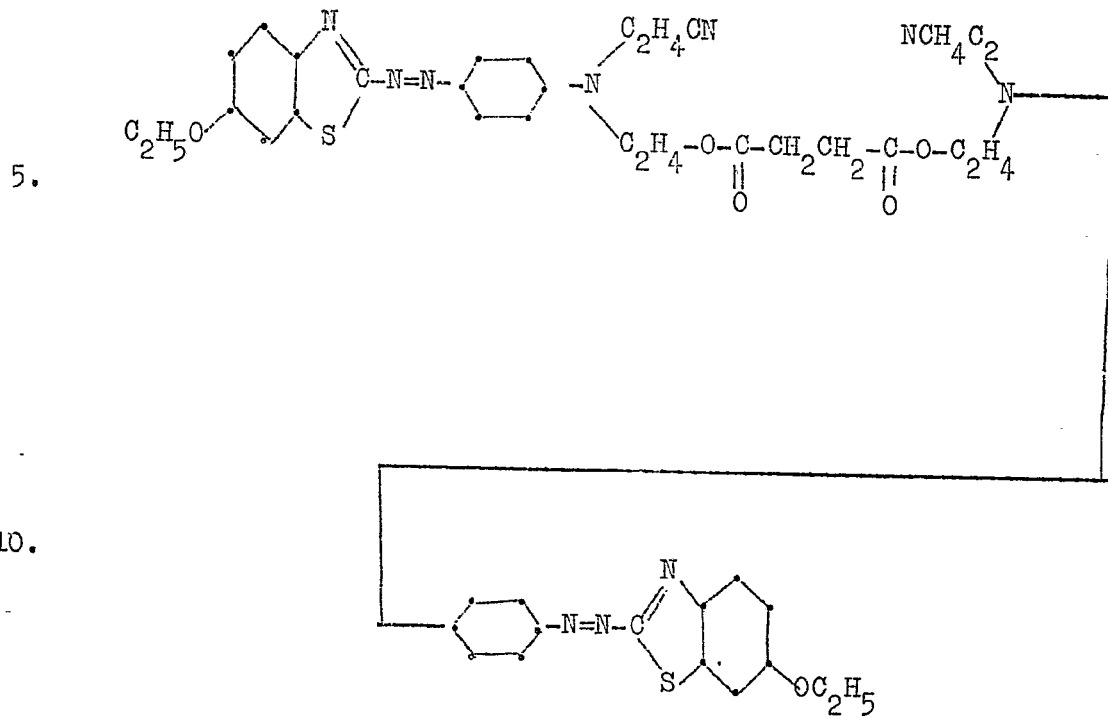


EJEMPLO 64.

- Se introducen 3,22 partes de nitrito sódico en 21,5 volúmenes de ácido sulfúrico concentrado. Se calienta a 65° hasta que se ha formado una solución límpida, se
5. enfría luego hasta temperatura de 0 a 5° y se instila una mezcla de 36,8 volúmenes de ácido acético glacial y 6,13 volúmenes de ácido propiónico, para lo cual la temperatura no ha de sobrepasar de 15°. Se vuelve a enfriar hasta 0 a 5°, se introducen a esta temperatura 8,2 partes de 2-amino-6-etoxi-benzotiazol y por último se instila una vez más una mezcla de 36,8
10. volúmenes de ácido acético glacial y 6,13 volúmenes de ácido propiónico. A continuación se agita durante 3 horas a temperatura de 0 a 5°, se añade un poco de ácido sulfamínico sólido y se agita todavía durante 30 minutos.
15. A temperatura máxima de 10°, se instila esta solución en una solución de 9,2 partes del diéster a base de 1 mol de dicloruro de ácido succínico y N-beta-hidroxiethyl-N-beta-cianoctil-anilina en 400 volúmenes de acetona. Se agita la solución durante la noche a temperatura de 0 a 10°, se precipita luego el colorante por adición de una mezcla de hielo
20. y agua, se le separa por filtración y se lava con agua hasta neutralidad. Por último, se seca el colorante en vacío.



Se obtiene un colorante de la fórmula



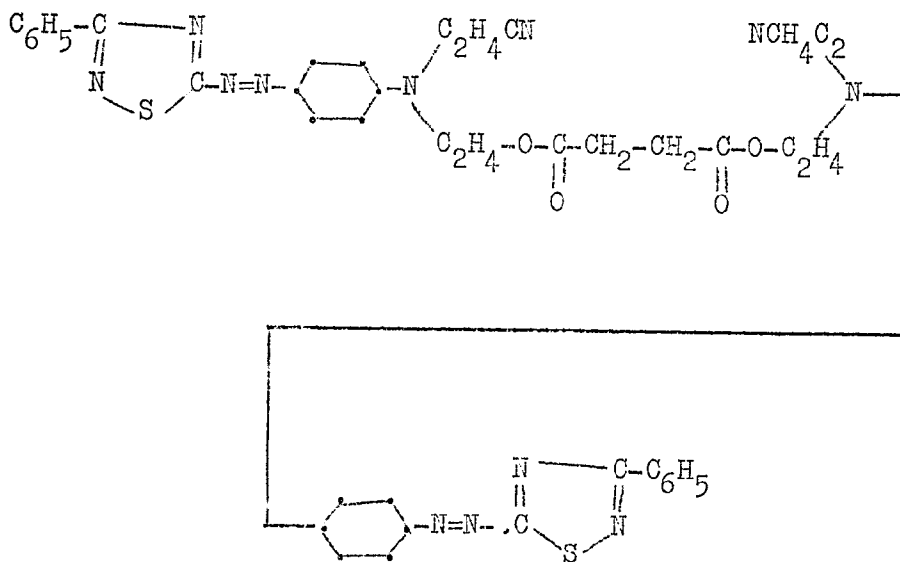
que tinte las fibras de poliéster con matiz anaranjado.



EJEMPLO 65.

Si, actuando como en el ejemplo anterior, se emplean, en lugar de 8,2 partes de 2-amino-6-etoxi-benzotiazol, 7,5 partes de 3-fenil-5-amino-tiadiazol, se obtiene un colorante de la fórmula

5.



10.

15.

que tiñe las fibras de poliéster con matices anaranjados.

De manera análoga se obtienen los colorantes de las fórmulas siguientes:



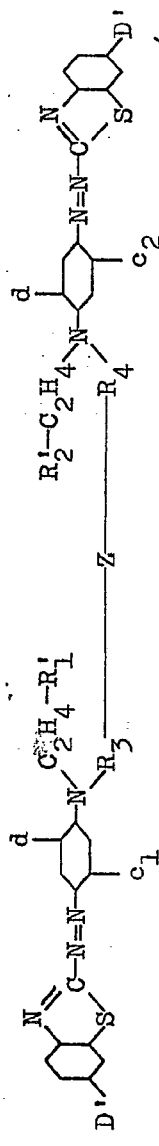
5.

10.

15.

20.

25.



	D'	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	R <sub>1</sub> '	R <sub>2</sub> '	d	-R <sub>3</sub> -Z-R <sub>4</sub> -	Mátiz sobre po- liéster
66	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	H-	H-	H-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	escarlata
67	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H-	H-	CN-	CN-	H-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	anaranjado
68	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H-	H-	H-	H-	H-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	escarlata
69	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	H-	H-	H-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	id.
70	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	H-	H-	H-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	id.
71	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H-	H-	CN-	CN-	H-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{H}_3)-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	anaranjado



25. 20. 15. 10. 5.

	D'	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	R' <sub>1</sub>	R' <sub>2</sub>	d	R <sub>3</sub> —Z—R <sub>4</sub>	Matiz sobre poliéster
72	H— O    CH <sub>3</sub> OC—	H—	H—	CN—	CN—	H—	—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —O—C—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C—O—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —    O	anaranjado
73	CH <sub>3</sub> OC— O    C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O—	H—	H—	CN—	CN—	H—	—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —O—C—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C—O—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —    O	escarlata
74	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O—	CH <sub>3</sub> —	CH <sub>3</sub> —	H—	H—	H—	—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —O—C—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C—O—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —    O	id.
75	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O—	H—	H—	H—	H—	H—	—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —O—C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C—O—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —    O	id.
76	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O—	H—	H—	H—	H—	H—	—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —O—C—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C—O—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —    O	id.
77	CN—	H—	H—	CN—	CN—	H—	—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —O—C—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C—O—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —    O	rojo
78	NO <sub>2</sub> —	H—	H—	CN—	CN—	H—	—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —O—C—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C—O—C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> —    O	rojo

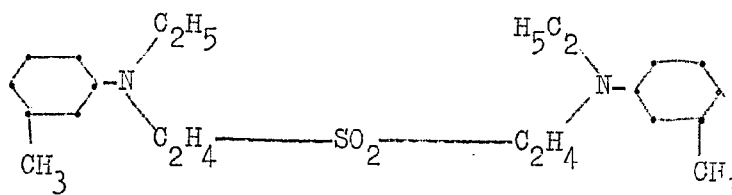
	D'	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	R <sub>2</sub> <sup>1</sup>	d	-R <sub>3</sub> -Z-R <sub>4</sub> -	Matiz sobre poliéster
79	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	-NHCOCH <sub>3</sub> -	NHCOCH <sub>3</sub>	H-	H-	CH <sub>3</sub> -	$  \begin{array}{c}  -C_2H_4-O-C-CH_2-CH_2-C-O-C_2H_4- \\     \quad \quad \quad    \quad \quad \quad    \\  O \quad \quad \quad O \quad \quad \quad O  \end{array}  $	rojo
80	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H-	CH <sub>3</sub> -	CN-	H-	H-	$  \begin{array}{c}  -C_2H_4-O-C-O-C_2H_4- \\     \quad \quad \quad    \\  O \quad \quad \quad O  \end{array}  $	escarlata
81	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H-	H-	CN-	CN-	H-	$  \begin{array}{c}  -C_2H_4-O-C-C_6H_4-C-O-C_2H_4- \\     \quad \quad \quad    \quad \quad \quad    \\  O \quad \quad \quad O \quad \quad \quad O  \end{array}  $	anaranjado





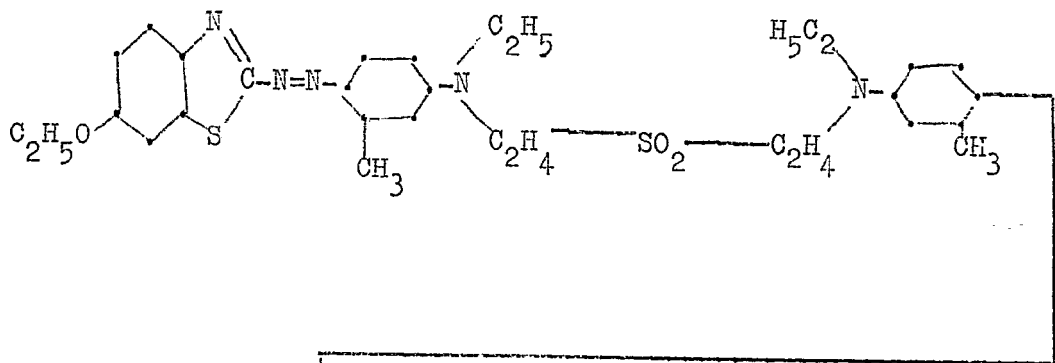
EJEMPLO 82.

Si se copula como en el ejemplo 64 y se emplean, en lugar de 9,2 partes del diéster a base de dicloruro de ácido succínico y N-beta-hidroxiethyl-N-beta-cianoethyl-anilina, 7,76 partes del producto de la fórmula

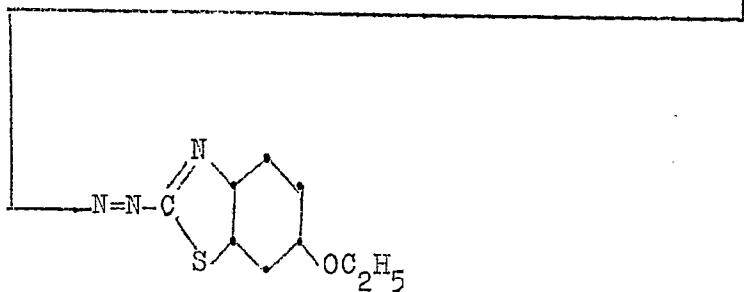


10.

(preparado según la patente inglesa 1 076 380), se obtiene un colorante de la fórmula



5.



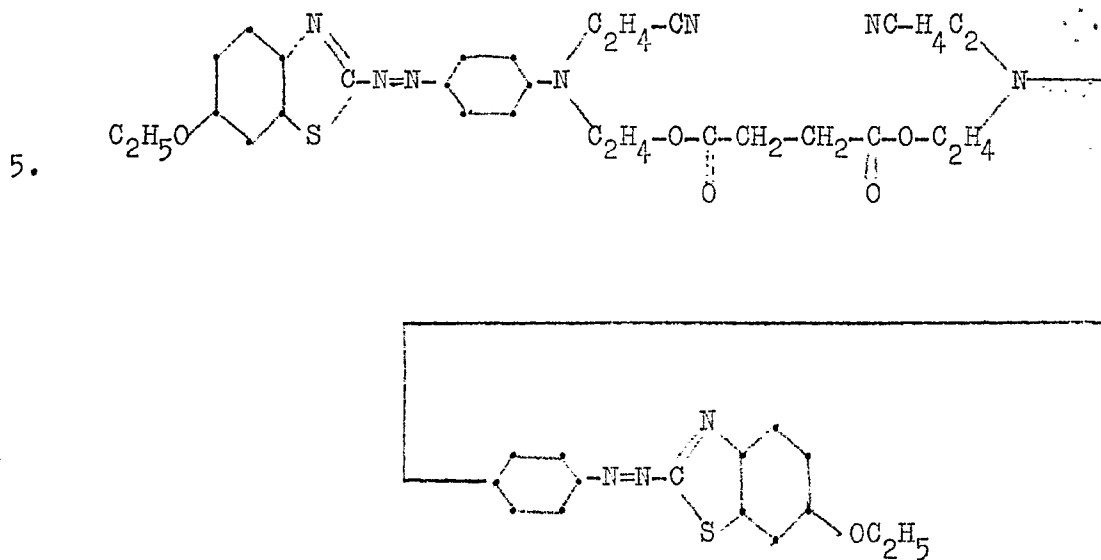
10.

que tinte el poliéster con maticos rojos.



EJEMPLO 83.

Se calientan a 75°C, en 75 cc de nitrobenzeno,  
3 partes del colorante de la fórmula

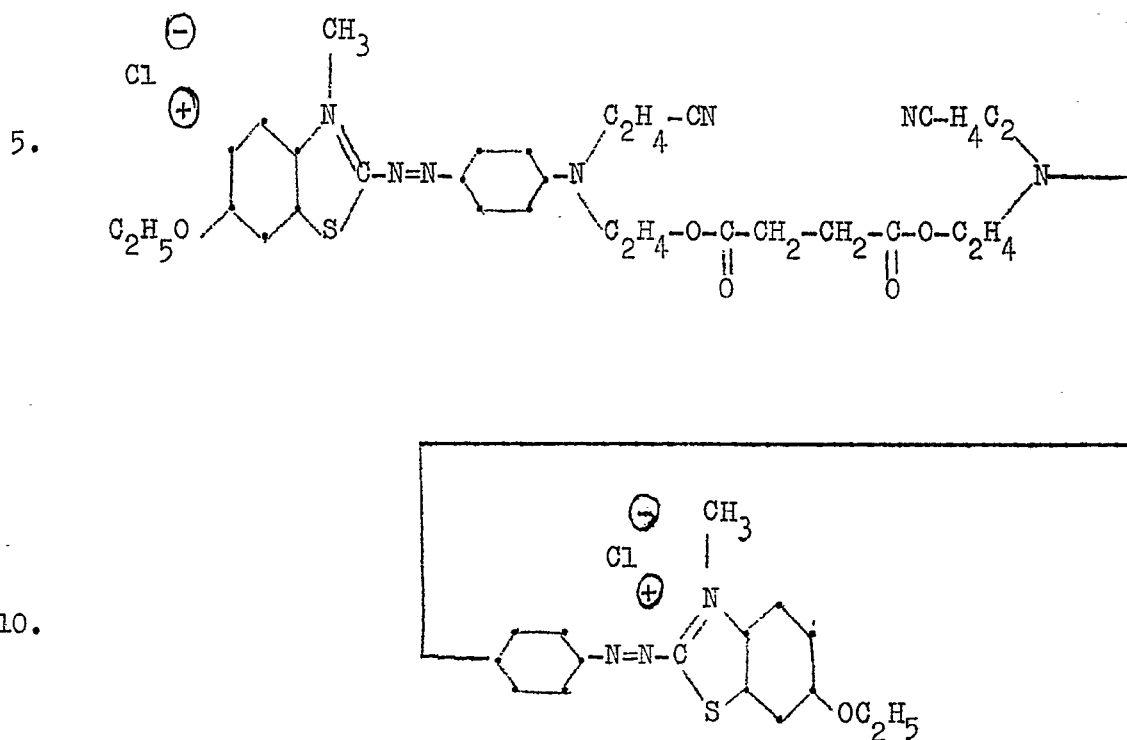


y se agita hasta que el colorante se ha disuelto por completo.

15. Luego se añaden 6 volúmenes de sulfato de dime-  
tilo, se calienta hasta 90° y se agita durante cinco horas  
a esta temperatura. A continuación se expulsa con vapor de  
agua el nitrobenzeno, se filtra la solución acuosa que queda  
y se precipita del filtrado el colorante por salificación con  
cloruro sódico. Después de filtrar y secar, se obtiene un



colorante de la fórmula



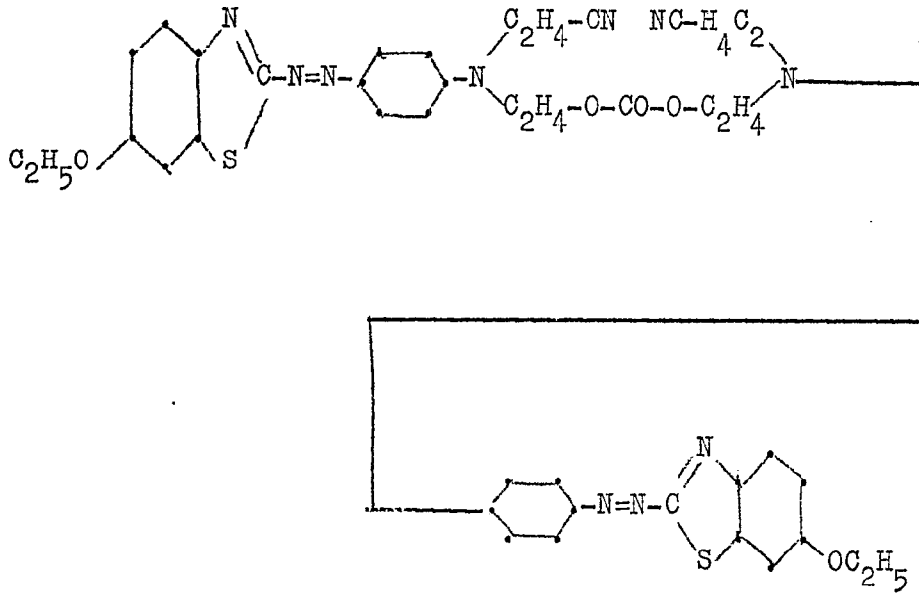
15. que tiñe el poliacrilonitrilo con matices azules de excelentes propiedades de solidez.



EJEMPLO 84.

Si se cuaterniza de manera análoga a la del ejemplo anterior y se emplean, en lugar del colorante de partida indicado allí, 3 partes del colorante de la fórmula

5.



10.

se obtiene un colorante que tinte el poliacrilonitrilo con matices azules de excelentes propiedades de solidez.

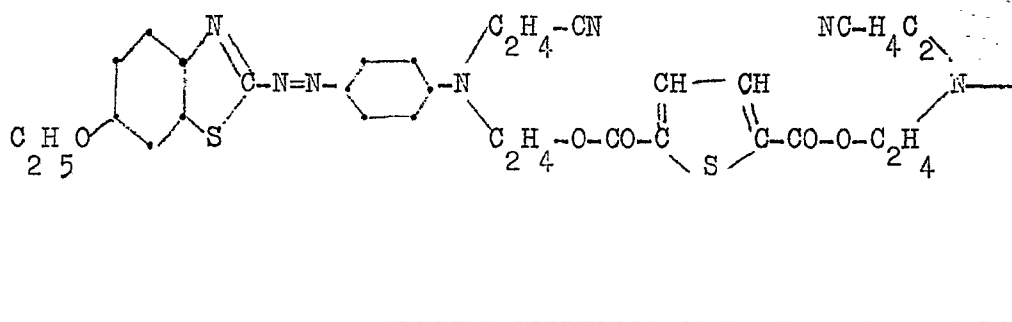
15.



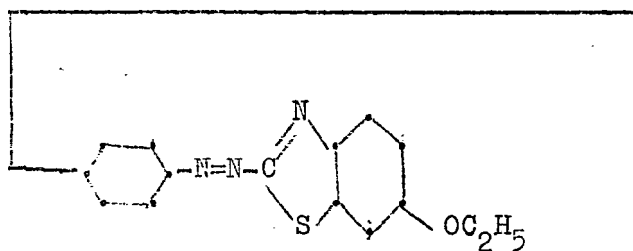
EJEMPLO 85.

Si se cuaterniza de manera análoga a la del ejemplo anterior y se emplea, en lugar del colorante de partida allí indicado, tres partes del colorante de la fórmula

5.



-10.



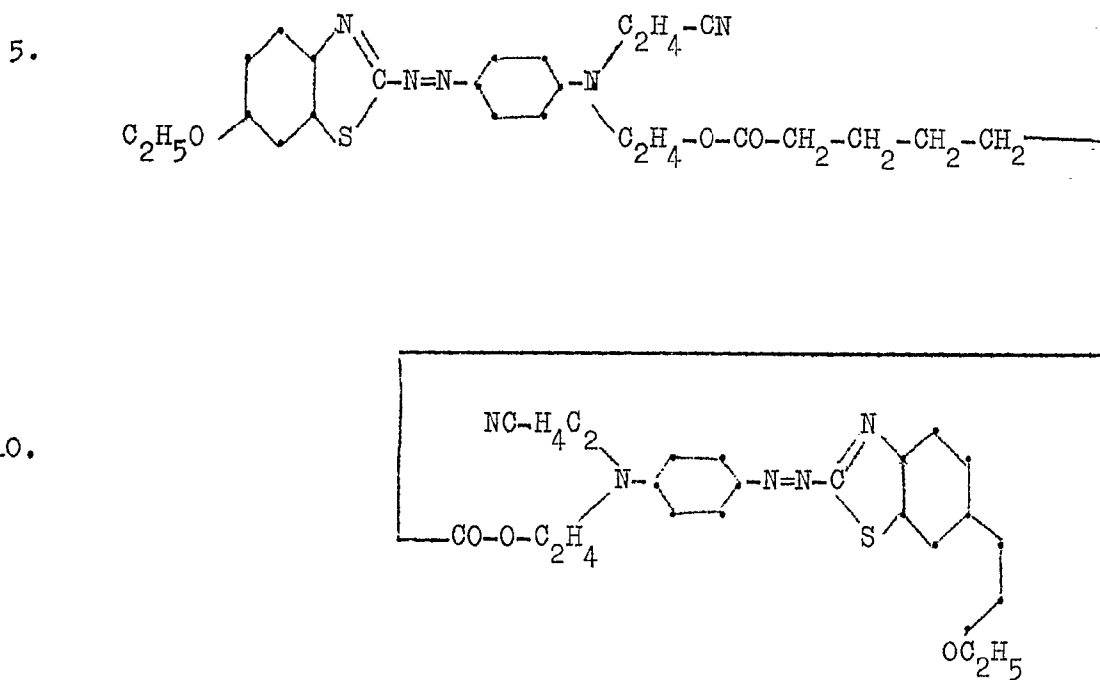
15.

se obtiene un colorante que tinte el poliacrilonitrilo con matices azules de excelentes propiedades de solidez.



EJEMPLO 86.

Si se cuaterniza de manera análoga a la del ejemplo anterior y se emplea, en lugar del colorante de partida allí indicado, el producto de la fórmula



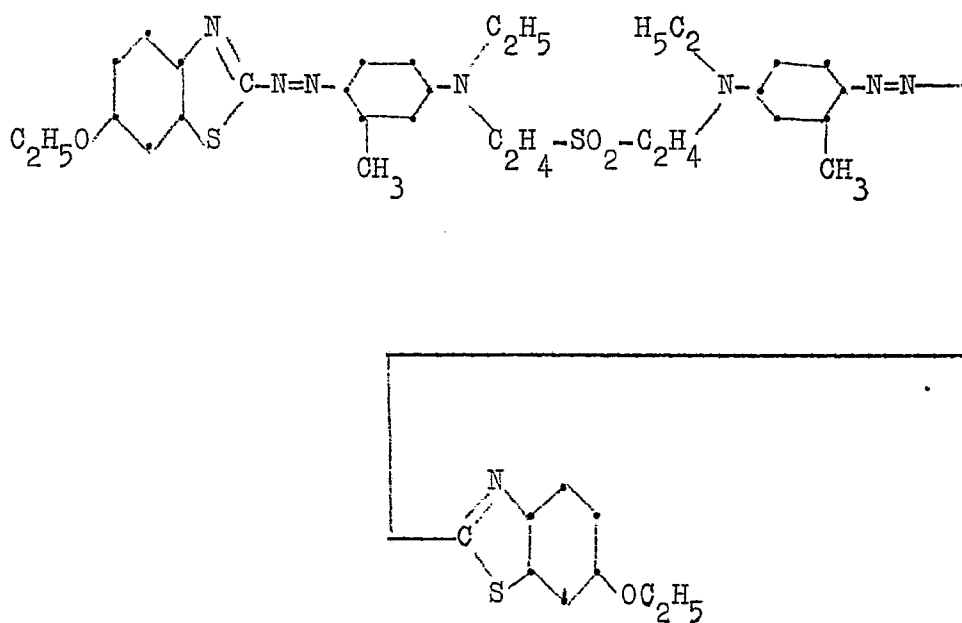
se obtiene un colorante que tiñe el poliacrilonitrilo con matices azules de excelentes propiedades de solidez.

15.



EJEMPLO 87.

Si se cuaterniza de manera análoga a la del ejemplo anterior y se emplean, en lugar del colorante de partida allí indicado, 3 partes del colorante de la fórmula



se obtiene un colorante que tiñe el poliacrilonitrilo con matices azules de excelentes propiedades de solidez.

De manera análoga se obtuvieron los colorantes indicados en la tabla que sigue, los cuales corresponden a la fórmula general siguiente:



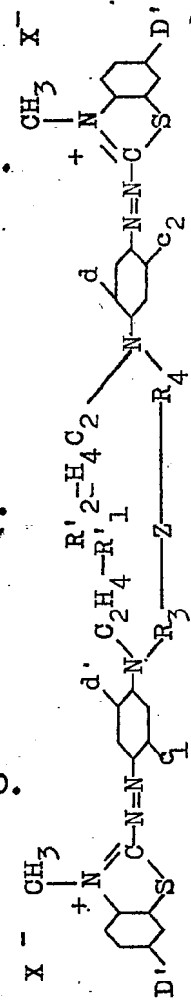
5.




10.

15.

20.

25.



	D'	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	R' <sub>1</sub>	R' <sub>2</sub>	d	R <sub>3</sub> -Z-R <sub>4</sub> -	Matiz sobre poliacrilonitrilo
88	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	H-	H-	H-	-R <sub>3</sub> -Z-R <sub>4</sub> -	azul
89	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H-	H-	H-	H-	H-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	id.
90	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	H-	H-	H-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-NH-  -NH-CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	id.
91	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H-	H-	H-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-  -CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	id.
92	H-	H-	H-	H-	H-	H-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	id.
93	CH <sub>3</sub> OCO-	H-	H-	CN	CN	H-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	id.
94	CN-	H-	H-	CN	CN	H-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	id.
95	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	H-	H-	H-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	id.
96	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H-	H-	H-	H-	H-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	id.
97	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H-	H-	H-	H-	H-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-  -CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	id.




5.

10.

15.

20.

25.

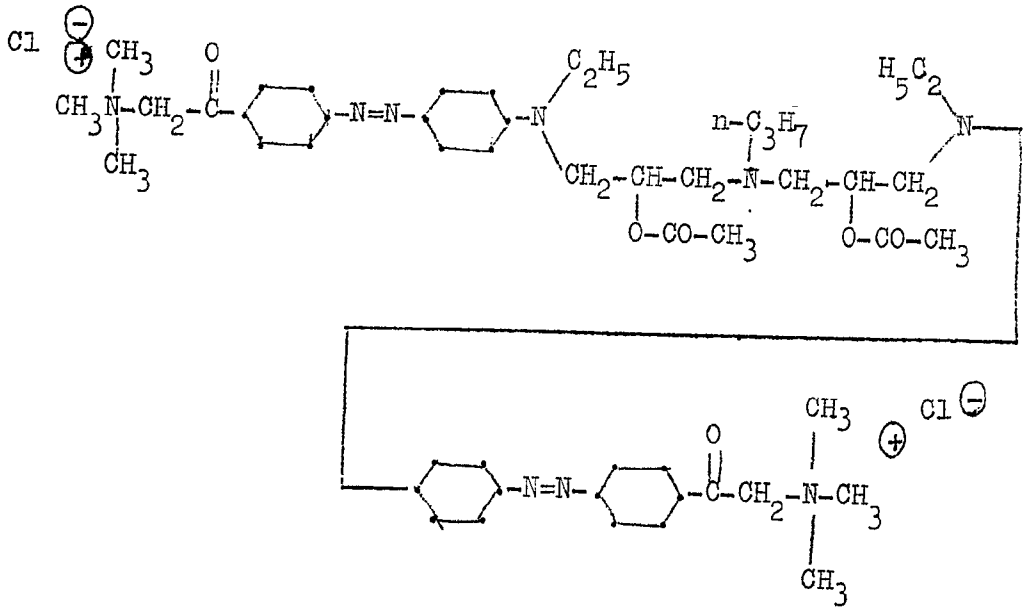
	D'	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	R' 1	R' 2	d	-R <sub>3</sub> -Z-R <sub>4</sub> -	Matiz sobre poliacrilonitrilo
98	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H-	CH <sub>3</sub> -	CN-	H-	H-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	azul
99	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H-	H-	CN-	CN-	H-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-  -CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	azul
100	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub> O-	CH <sub>3</sub> O-	H-	H-	CH <sub>3</sub> -	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	azul



EJEMPLO 101

5. A temperatura de 0 a 5º se diazoan con 10 cc de solución 2-n de  $\text{NaNO}_2$  4,57 partes de p-amino-CO-(N-clorotrinetilamino)-acetofenona en solución de ácido clorhídrico y luego se instila, a temperatura máxima de 10º, una solución de 4,97 partes de beta,beta'-diacetoxi-gamma,gamma'-bis-(N-fenil-N-etil)-amino-tripropilamina en 50 cc de dimetilformamida. Se agita durante 3 horas, se neutraliza y se prosigue la agitación durante la noche. Por último, se precipita el colorante por salificación con cloruro sódico y se le seca. Se obtiene un colorante que tiñe el poli-acrilonitrilo con matiz castaño de buena solidez y que corresponde a la fórmula siguiente:
- 10.

15.

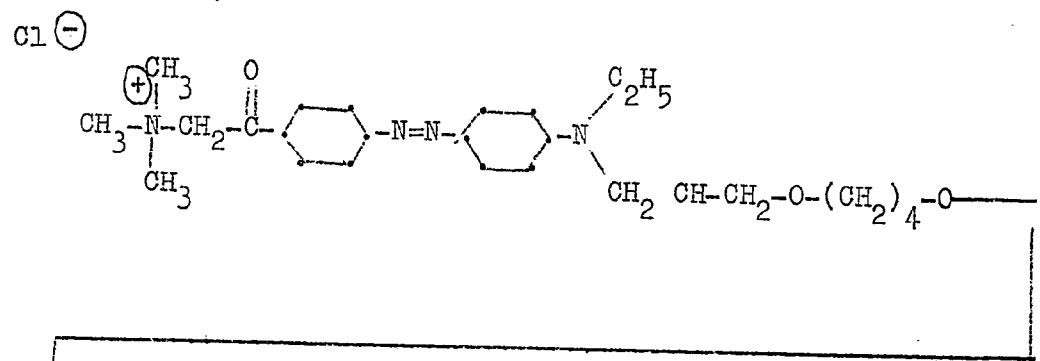




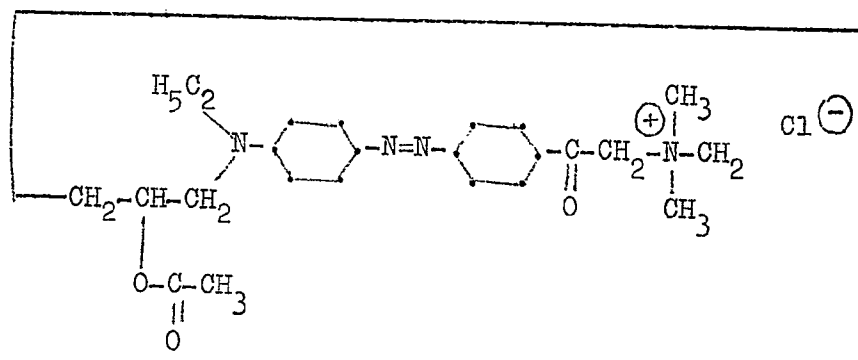
EJEMPLO 102.

Si se actúa como en el ejemplo anterior y se emplea, en lugar de 4,97 partes de beta,beta'-diacetoxi-(N-fenil-N-etil-anilino)-tripropilamina, 5,28 partes de éter di-[beta-acetoxi-gama-(N-fenil-N-etilamino)]-propílico de butandiol, se obtiene un colorante que tinte el poliacrilonitrilo con matiz pardoanaranjado y que corresponde a la fórmula siguiente:

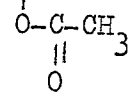
10.



15.



20.





EJEMPLO 103

Tinción a temperatura elevada de fibras de poliéster con un colorante de dispersión.

- Se muele en húmedo con 2 partes de una solución acuosa al 50% de la sal sódica del ácido dinaftilmetandisulfónico 1 parte del carbonato obtenido de N-[4-(2'-ciano-4'-nitrofenilazo)-fenil]-N-etilaminoetanol y se seca. Se agita este preparado de colorante con 40 partes de una solución acuosa al 10% de la sal sódica del ácido N-bencil- $\mu$ -heptadecilbencinidazoldisulfónico y se añaden 4 partes de una solución de ácido acético al 40%. Por dilución con agua, se prepara de esto un baño tintórico de 4000 partes. En este baño se introducen, a 50°, 100 partes de material fibroso de poliéster, limpio, se aumenta la temperatura hasta 120-130° en el curso de media hora y se tinte a dicha temperatura durante una hora, en recipiente cerrado. A continuación se aclara bien. Se obtiene una tintura de color rojo burdeos, intensa, pura y con excelente solidez a la luz y a la sublimación

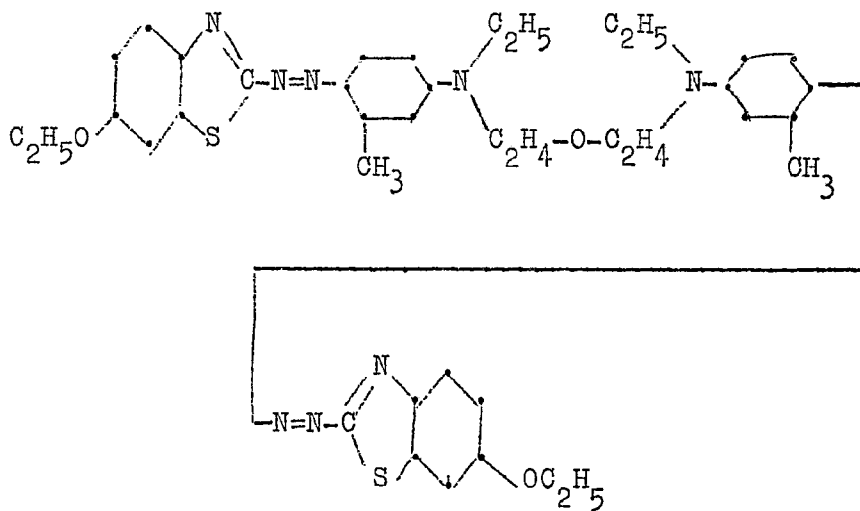
EJEMPLO 104

20. Tinción a temperatura elevada de fibra de poliéster con un colorante del tipo de dispersión.

Se muele en húmedo con 2 partes de una solución acuosa al 50% de la sal sódica del ácido dinaftilmetandisul-



fónico 1 parte del colorante de la fórmula



5.

10.

y se seca. Se agita este preparado de colorante con 40 partes de una solución acuosa al 10% de la sal sódica del ácido N-bencil- $\mu$ -heptadecil-bencimidazoldisulfónico y 4 partes de una solución de ácido acético al 40%. Por dilución con agua se prepara de esto un baño tintóreo de 4000 partes.

15.

En este baño se introducen, a 50°, 100 partes de un material fibroso de poliéster, limpio, se aumenta la temperatura hasta 120-130° en el curso de media hora y se tiñe a dicha temperatura durante una hora, en recipiente cerrado. A continuación se aclara bien. Se obtiene una tinte

20.

roja pura e intensa, de excelente solidez a la sublimación.



El colorante se obtiene así:

- Se introducen 3,22 partes de nitrito sódico en 21,5 volúmenes de ácido sulfúrico concentrado. Se calienta a 65° hasta que se ha formado una solución límpida, se enfría luego hasta 0-5° y se instila una mezcla de 36,8 volúmenes de ácido acético glacial y 6,13 volúmenes de ácido propiónico, para lo cual la temperatura no debe sobrepasar de 15°. Se vuelve a enfriar hasta 0-5°, se introducen a esta temperatura 8,2 partes de 2-amino-6-etoxi-benzotiazol y por último se instila una vez más una mezcla de 36,8 volúmenes de ácido acético glacial y 6,13 volúmenes de ácido propiónico. A continuación se agita durante 3 horas a 0-5°, se añade un poco de ácido sulfamínico sólido y se agita todavía durante 30 minutos.

- A temperatura máxima de 10°, se instila esta solución en una solución de 68 partes de éter 2,2'-bis-(N-3"-nctil-fenil-N-ctilamino)-dictílico en 400 volúmenes de acetona y se agita la mezcla durante la noche a temperatura de 0 a 10°. Luego se precipita el colorante por adición de una mezcla de hielo y agua, se la separa por filtración y se le lava con agua hasta neutralidad. Por último, se lo seca en vacío.

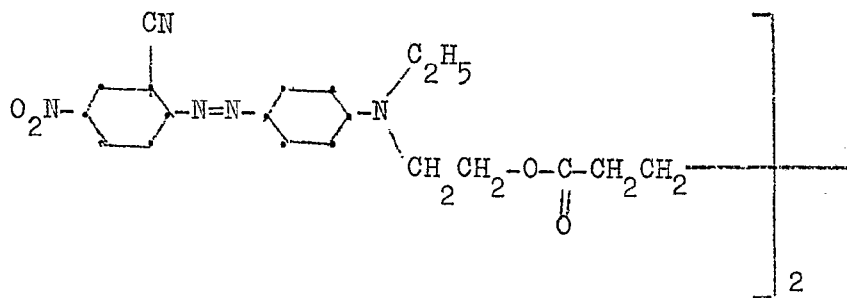


EJEMPLO 105.

Estampación sobre tejido de poliéster

Se mezclan 25 partes del colorante de la fórmula

5.



10.

15.

20.

nolide en húmedo, 550 partes de espesamiento acuoso al 8% a base de harina modificada de pepitas de algarroba, 550 partes de una solución al 10% de la sal sódica del ácido n-nitrobenzensulfónico y 10 partes de una mezcla de oleato potásico y aceite de ricino y se completa con agua hasta 1000 partes. Con ayuda de un agitador rápido, se agita la mezcla hasta la dispersión completa del colorante y a continuación se estampa con esta pasta tereftalato de polietileno. Después de la estampación, se seca el tejido, se le vaporiza durante 20 minutos a  $1\frac{1}{2}$  atmósferas, se le aclara con agua fría durante 10 minutos, se le saponifica dos veces en caliente, con adición de un poco de hidrosulfito,



se le aclara finalmente en frío y se le seca. Se obtiene un estampado rojo sólido.

EJEMPLO 106.

Tinción continua de tejido de poliéster

5. Se mezclan 20 partes de éster de ácido N-[4-(2'-ciano-4'-nitrofenilazo)-fenil]-N-etilaminoetil-succínico con 140 partes de agua que contienen 40 partes de sodio dinaftilnctandisulfónico.
  
10. Se prepara un baño de fulardeo a base de 200 partes del preparado de colorante anterior, 100 partes de carboximetilcelulosa (solución acuosa al 4%) y 700 partes de agua, por introducción del preparado de colorante que se ha descrito antes, mediante un agitador rápido, en el espesamiento previamente diluido y ajustando a continuación la mezcla a pH de 6 con ácido acético al 80%. En este baño se
15. fulardea a 30° y con un efecto de expresión del 60% un tejido de fibras de poliéster y a continuación se le seca a temperatura de 70 a 80°. Luego se calienta el tejido a 210° durante 60 segundos, en el bastidor, y a continuación se le lava en caliente y se le aclara bien con agua fría. Se obtiene
20. un tejido de tinte violado, con buenas propiedades de solidez.

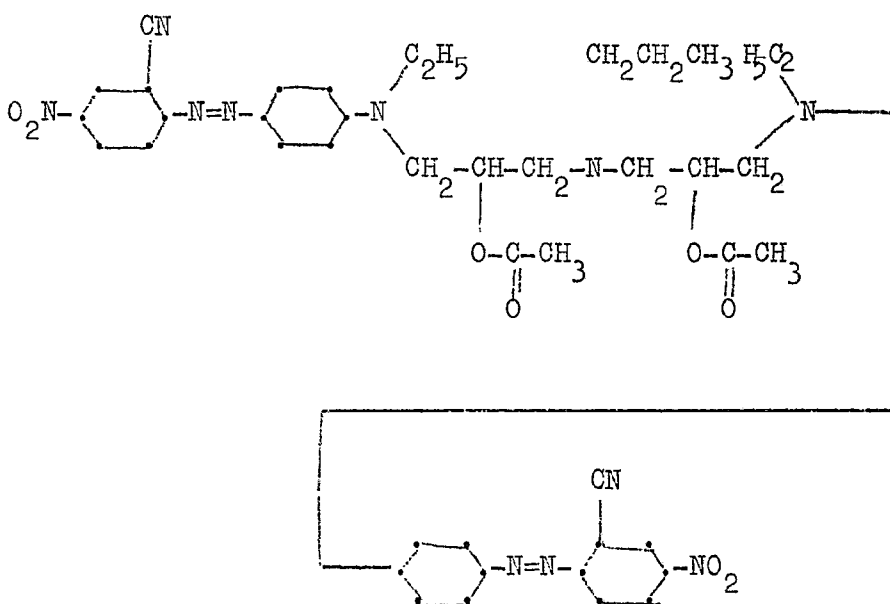


EJEMPLO 107

Tinción de fibras acrílicas con un colorante del tipo de dispersión.

Se disuelven 2 partes del colorante de la fórmula

5.



10.

15.

en 3000 partes de agua, con adición de 1 parte de acetato sódico cristalizado, 5 partes de sal de Glauber calcinada y ácido acético hasta alcanzar un pH de 4,5 a 5. En este baño tintórico se introducen, a 80°, 100 partes de hilo de filamento de poliacrilonitrilo, se aumenta la temperatura en el curso



de 45 minutos hasta un máximo de 120° y se tinte durante 30 minutos a 120°. Luego se enfría despacio y se aclara. Se obtiene una tintura intensa rojo rubí, de excelente solidez a la sublimación.

5. De la misma manera se obtuvieron sobre fibras acrílicas, por medio de colorantes insolubles en agua, las tinturas expuestas antes.

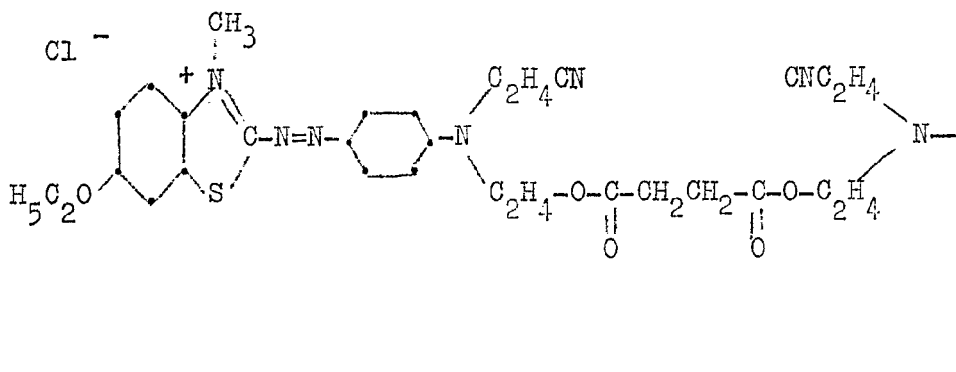
EJEMPLO 108.

Tinción de fibras acrílicas con un colorante catiónico

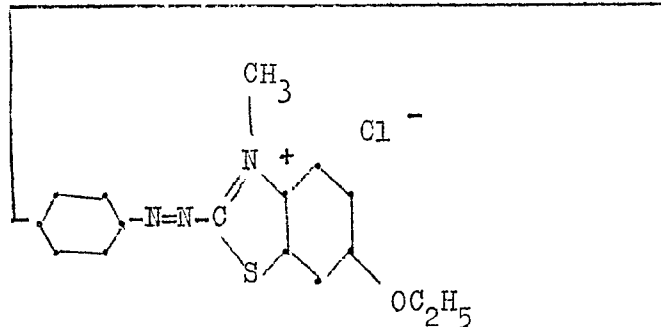
10.

Se disuelve 1 parte del colorante de la fórmula

15.



20.





- en 1000 partes de agua, con adición de 2 partes de ácido acético al 40%. En este baño tintórico se introducen, a 60°, 100 partes de hilo seco a base de hebra de poliacrilonitrilo, se aumenta la temperatura en el curso de media hora hasta 100° y se tific durante una hora a temperatura de ebullición.
5. Luego se aclara bien la tintura y se la seca. Se obtiene una tintura azul, de muy buena solidez a la luz, a la sublimación y al lavado.
10. De la misma manera se obtuvieron sobre fibras acrílicas, con colorantes catiónicos, las tinturas que se han expuesto antes.

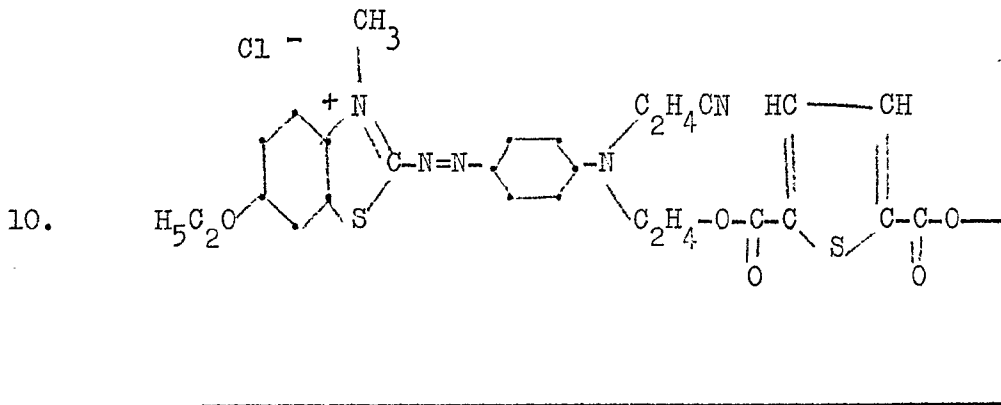


EJEMPLO 109

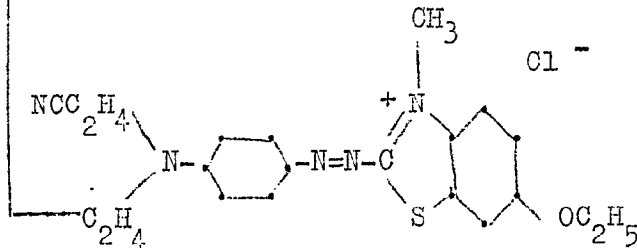
Estampación de fibras acrílicas con un colorante catiónico

Se prepara una pasta de estampar a base de 20 partes del colorante de la fórmula

5.



15.



20.

50 partes de ácido acético al 40%, 20 partes de tiodietileno-



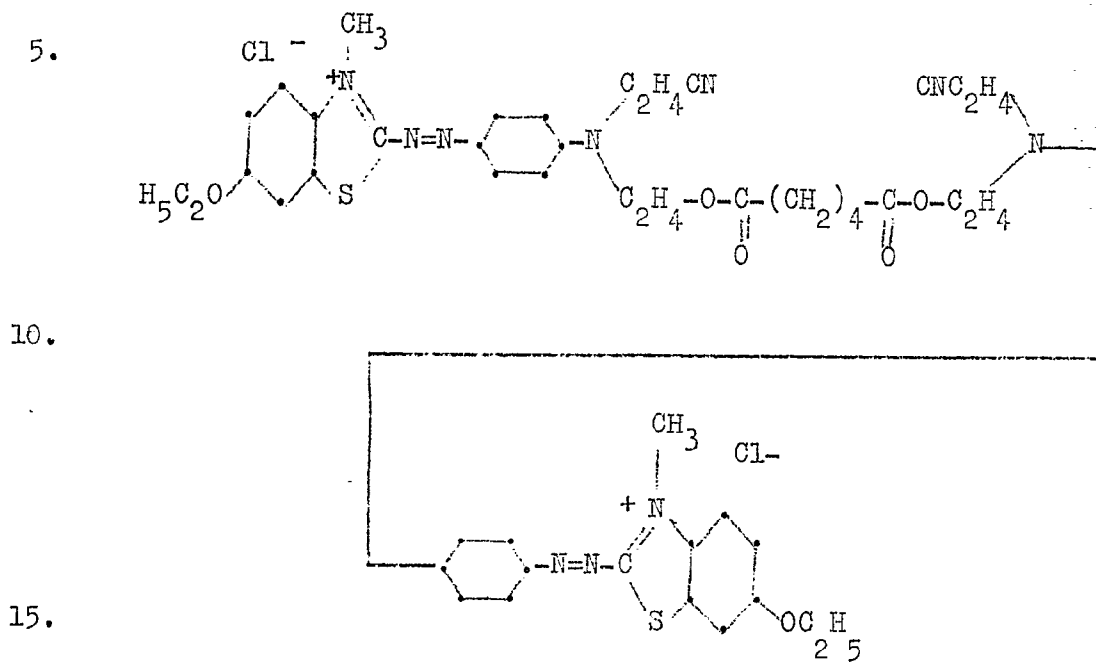
glicol y 600 partes de un espesamiento de goma arábica al 50% y se ajusta con agua hasta 1000 partes. Con esta pasta de estampar se estampa un tejido de poliacrilonitrilo y, después de un secado intermedio, se le vaporiza durante 30 minutos a presión de 0 a 0,75 atmósferas con vapor de agua saturado. A continuación se lava y se seca. Se obtiene un estampado azul sólido a la luz.



EJEMPLO 110.

Tinción continua de fibras acrílicas con colorantes catiónicos

Se prepara un baño de fulardeo a base de 40 partes del colorante de la fórmula



20. 40 partes de ácido acético al 80%, 3 partes de un espesante de harina de pepitas de algarroba y 1000 partes de agua. En este baño se fulardea a 50° y con un afecto de expresión del 100% un tejido de fibras de poliacrilonitrilo, que a continuación se vaporiza a 100° durante 45 minutos en un

= 124 =



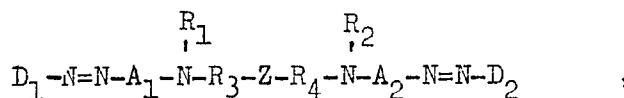
vaporizador continuo. Luego se aclara bien el tejido y se le seca. Se obtiene una tintura azul, de buena solidez a la luz y a la sublimación.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 77/67 del 4.1.67,, 7468/67 del 26.11.67 y 17307/67 del 11.12.67, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes disazoicos



10. donde

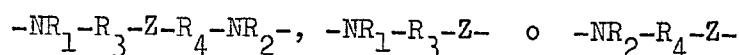
$R_1$  y  $R_2$  significan cada uno un átomo de hidrógeno o grupos alquílicos substituídos, que pueden estar ligados con el radical  $A_1$ , o respectivamente  $A_2$ , en posición orto respecto a los átomos de nitrógeno dirigentes de la copulación, formando en cada caso un anillo,

15.

$R_3$  y  $R_4$  significan grupos alquilénicos que unen los átomos de nitrógeno y Z por medio, preferentemente, de dos átomos de carbono a lo menos,



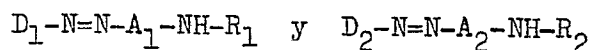
en cuyo caso los grupos



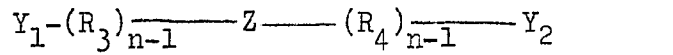
5.  $A_1$  y  $A_2$  significan cada uno un radical p-fenilénico,  
 $D_1$  y  $D_2$  significan cada uno el radical de un compo-  
nente diazoico (cuaternizado o no cuaternizado)  
que de preferencia no contiene anillos hetero-  
cíclicos ni heteroátomos cuaternizables y  
 $Z$  significa un miembro puente bivalente, sin  
10. carácter de colorante, que preferentemente  
contiene a lo menos un heteroátomo y que, cuando  
 $D_1$  y/o  $D_2$  contienen un grupo heterocíclico y/o  
un heteroátomo cuaternizable, de preferencia:  
1) carece de enlaces etéreos o de enlaces  
15. C-N-C- y/o 2) no es un radical hidrocarburo  
bivalente,

caracterizado:

a) por hacerse reaccionar los colorantes azoicos de  
las fórmulas



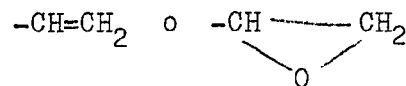
20. que presentan un átomo de hidrógeno reactivo unido a un  
grupo amínico, con un compuesto bifuncional de la fórmula



donde

n es un número entero por valor de 1 ó 2 e  
 Y, cuando n es igual a 2, representa un radical nega-

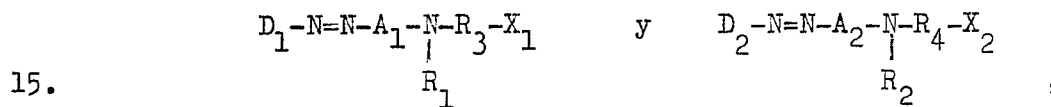
5. tivo reactivo (de preferencia, un átomo de halógeno) y cuando n es igual a 1, representa un radical reactivo tendente a la adición, de las fórmulas



10.

para formar los colorantes de este invento de la fórmula (1);  
 o bien

b) por hacerse reaccionar los colorantes de las fórmulas



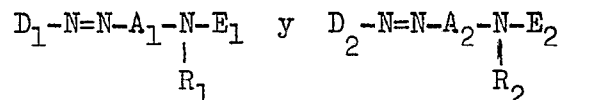
donde

20.  $X_1$  y  $X_2$  representan un grupo que contiene a lo menos un átomo de hidrógeno reactivo (de preferencia, un grupo de amino, mercapto o hidroxilo o sus derivados reactivos), un átomo móvil de halógeno o un grupo de ácido carboxílico,



o respectivamente sus derivados reactivos,  
con el compuesto bifuncional de la fórmula Z', para formar  
los colorantes de este invento de la fórmula (1);  
o bien

5. c) por hacerse reaccionar los colorantes de las fórmulas



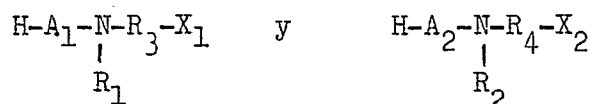
donde

10.  $E_1$  y  $E_2$  son grupos con anillos oxiránicos reactivos  
(de preferencia, radicales glicidílicos) o  
grupos con enlaces dobles aditivos

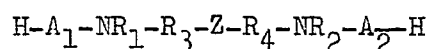
con un compuesto reactivo bifuncional, para formar los colorantes de este invento de la fórmula (1);

15. o bien

d) por hacerse reaccionar los componentes diazoicos de la fórmula

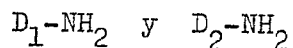


20. con el compuesto reactivo bifuncional de la fórmula Z',  
para formar los compuestos de la fórmula





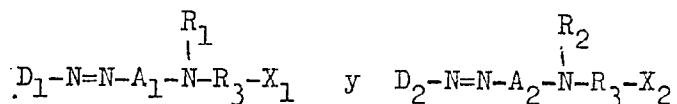
y a continuación copularse con los compuestos de diazonio de los componentes diazoicos



para formar el compuestos disazoico de la fórmula (1);

5. o bien

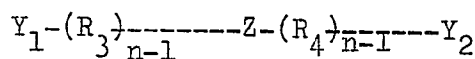
e) cuando en los colorantes azoicos de las fórmulas



10. citados en b),  $X_1$  y  $X_2$  significan un grupo SH, por pasarse mediante oxidación a un colorante de la fórmula (1), en el que Z representa entonces un puente de la fórmula -S-S-, y eventualmente cuaternizarse los colorantes disazoicos obtenidos en uno a lo menos de los radicales  $D_1$  o
15.  $D_2$ , cuando éstos contienen grupos cuaternizables para lo cual se trata de la manera ordinaria con agentes de alquilación o bien, eventualmente, se emplea ya en la copulación con el componente azoico bifuncional una parte molar, a lo menos, de compuesto de diazonio ya
20. cuaternizado.



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el componente reactivo bifuncional de la fórmula Z' es un agente de acilación que introduce el radical de un ácido orgánico bivalente, y en que los grupos X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> representan cada uno un grupo de amino, de mercapto o, preferentemente, de hidroxilo,
5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el agente de acilación es un dihaluro de un ácido dicarboxílico orgánico.
10. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el agente de acilación es un diisocianato.
5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el agente de acilación es fosgeno.
15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el compuesto bifuncional de la fórmula

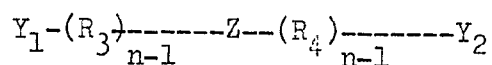


20. es un diepóxido.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el epóxido es un éster diglicidílico o un éter diglicidílico.



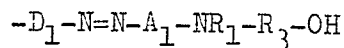
8. Procedimiento según las reivindicación 6 y 7, caracterizado en que el aducto de disóxido se esterifica a continuación.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el compuesto bifuncional de la fórmula

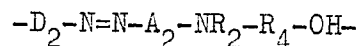


es la divinilsulfona.

10. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por hacerse reaccionar un colorante monoazoico de la fórmula



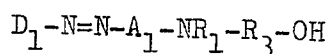
con fosgeno, para formar un éster de ácido clorocarbónico, y hacerse reaccionar el éster resultante con una cantidad equivalente de un colorante monoazoico de la fórmula



para formar el carbonato

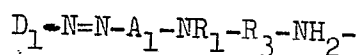
11. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por hacerse reaccionar un colorante monoazoico de la fórmula

20.

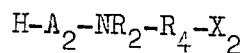
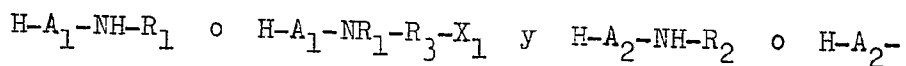


- con fosgeno, para formar un éster de ácido clorocarbónico, y hacerse reaccionar el éster resultante con la cantidad equivalente de un compuesto provisto de dos grupos de marcapto, de hidroxilo o, preferentemente, de amino.
- 5.

12. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por hacerse reaccionar un colorante monoazoico de la fórmula



10. con un agente de acilación bifuncional (en particular, fosgeno, un dihaluro de ácido dicarboxílico o un diisocianato), para formar el colorante disazoico.
13. Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 12, caracterizado por hacerse reaccionar primeramente los componentes azoicos
- 15.



- con un compuesto bifuncional y a continuación copularse el componente azoico bifuncional resultante con la cantidad equivalente del componente diazoico diazoado  $-D-N=N-Cl$ .
- 20.



14. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes disazoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta que 133 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 3 de Enero de 1968

p.a.

**JAIMÉ ISERN**

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ