

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

a favor de la razón social suiza : J. R. GEIGY A. - G.,  
residente en BASILEA (Suiza), por "PROCEDIMIENTO PARA LA  
OBTENCION DE COLORANTES DE ESTILBENA".

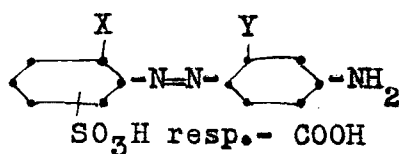
—•—

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido condensar el ácido dinitroestilbendisulfé  
nico, ácido dinitrodibencildisulfónico, respectivamente los  
productos de transformación del ácido p-nitrotoluolsulfóni-  
co en relaciones moleculares o cualesquiera con compuestos  
5 amínicos aromáticos, especialmente colorantes monoaminoazóicos  
o mezclas de tales colorantes, en caso dado bajo presión.  
Un tratamiento ulterior de los productos de condensación  
que ceden metales y, respectivamente o medios oxidantes,  
conduce a derivados con cualidades de solidez mejoradas.

10 Ahora bien, se ha encontrado que según la reacción  
antes mencionada se obtienen productos notablemente mejora-  
dos en lo que se refiere a las propiedades de solidez, cuan-  
do en lugar de los conocidos compuestos amino-aromáticos,  
se emplean total o parcialmente compuestos de aminoazoben-  
15 zol de la fórmula

20



en la cual

X representa un grupo hidroxílico, alcoílico, carboxílico o un sustituto reemplazable, por ejemplo halógeno, y

25

Y un grupo hidroxílico o alcoílico, o, aunque no simultáneamente con X un sustituto reemplazable por hidróxilo.

Los dos núcleos benzoicos del colorante aminoazobenzóico pueden, además, ser sustituidos a voluntad, siendo condición única que el núcleo que contiene el grupo amínico, so-

30

lo puede contener sustitutos en lugares que no imposibilitan la formación de colorante aminoazobenzóico. Por otra parte, según es sabido, el grupo amínico puede contener sustitutos que son separados por álcalis.

35

La preparación de los colorantes aminoazobenzóicos según la fórmula anterior, tiene lugar a base de procedimientos usuales por copulación de los correspondientes ácidos diazobenzóicos respectivamente diazocarbonílicos con los derivados de anilina sustituidos en posición meta.

40

Como primeros componentes se citan, verbigracia: ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico, ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico, ácido 6-cloro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, ácido 3-amino-2-oxi-5-sulfobenzóico, ácido 2-amino-4-sulfobenzóico, ácido 2-amino-4-metoxibenzóico, ácido 3-amino-4-metoxi-, ó 4-oxibenzóico, ácido 2-amino-1-oxibenzol-4,6-disulfónico, etc. Como componentes de copulación entran en consideración m-aminofenol, m-anisidina, respectivamente ácido m-metoxifenilaminometilsulfónico, 2,5-dimetoxianilina, 2-amino-5-oxitoluol, 1-amino-2-metil-5-metoxibenzol y otros

45



147874

50 más. Para la condensación de estos compuestos aminoazoben-  
zoicos con ácido dinitroestilbendisulfónico o sus análogos,  
entran en consideración todas las posibilidades de variación  
que hayan llegado a ser conocidas. Muy especialmente se in-  
dican : reacción con o sin presión, empleo de los materiales  
55 en proporciones moleculares o a voluntad, empleo de mezclas  
de compuestos amínicos aromáticos que hayan servido ya para  
esta reacción con los derivados aminoazobenzoicos propuestos  
según este invento, o de mezclas de estos compuestos última-  
mente mencionados. El tratamiento ulterior con medios que  
60 cedan metales y, respectivamente, medios oxidantes, también  
puede tener lugar del modo conocido.

Los colorantes obtenidos generalmente se distinguen  
con relación a los colorantes correspondientes conocidos  
exentos de metales, por una resistencia a la luz muy mejo-  
65 rada, en parte también por una resistencia al lavado mejora-  
da, a los álcalis o contra los ácidos, y en parte por un me-  
joramiento de todas estas cualidades de solidez. Los nuevos  
colorantes tiñen el algodón en tonos parde-naranja hasta  
pardo profundo, olive, gris hasta azul gris, con lo que es  
70 conseguida una ampliación notable de la escala de matices  
de los colorantes estilbénicos. - Estos resultados no se po-  
dían prever y representan un progreso técnico importante.

Por cierto es conocido ya el empleo, entre otros, para  
esta reacción de condensación de compuestos aminoazobenzi-  
75 cos, de los grupos alcoxicos, como por ejemplo ácido 6-me-  
toxi-1-aminoazobenzol-3'-sulfónico, ácido 3,6-dimetoxi-1-  
aminoazobenzol-4'-sulfónico. El producto comparable según  
el presente procedimiento, obtenida con un colorante amino-  
azobenzoico que en lugar de hallarse en ortho-posición con  
80 el grupo amínico, contiene un grupo metoxi en el componente

47375

de copulación en la misma posición en relación al grupo azoico, después de la metalización, por ejemplo cuprificación, supera esencialmente a los colorantes análogos conocidos en lo que se refiere a las cualidades de solidez, especialmente en la resistencia a la luz.

EJEMPLO 1.-

38 partes del colorante obtenido por copulación de ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico diazotado con 2-amino-5-oxitoluol en solución alcalina de sosa y 47,4 partes de sodio del ácido dinitroestilbendisulfónico se calientan en un recipiente de agitación durante 12 horas bajo reflujo hasta ebullición con 400 partes de agua y 70 partes de lejía de sosa cáustica de 36°Bé. Después de la refrigeración se neutraliza la lejía cáustica con ácido clorhídrico, se termina de precipitar el colorante con sal común y se filtra.

La terta del producto de filtración aun húmeda, se disuelve en 1600 partes de agua a 80°C y se mezcla con una solución obtenida de 25 partes de sulfato de cobre cristalizado en 100 partes de agua y 75 partes de amoníaco al 25 %. Se calienta durante 6 horas a 80 - 90° en un recipiente de hierro con refrigerador de reflujo. Una prueba separada por salificación y débilmente acetificada, ha de indicar con ferrocianuro potásico aun un indicio de exceso en cobre, y si esto no fuese el caso, se añadirá todavía algo de solución de sulfato de cobre amoníacal. El compuesto cúprico precipitado en parte es entonces separado por completo por salificación y filtrado.

El colorante secado representa un polvo pardo obscuro que se disuelve en el agua con color pardocamarillo, en ácido

sulfúrico concentrado con color violeta, y tiñe el algodón en tonos pardos muy resistentes a la luz.

115 Cuando en el ejemplo indicado, y con la misma composición, se emplean tan solo 23,7 partes de ácido dinitroestilbendisulfónico, se obtendrá un colorante parecido de matiz algo más oscuro.

120 Se obtienen otros colorantes parecidos cuando en el ejemplo anterior el ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico es sustituido por ejemplo por ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico; ácido-2-cloro-anilín-5-sulfónico, etc.

EJEMPLO 2.-

125 64,6 partes del colorante obtenido por copulación de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico diazotado con m-anisidina en solución ácida de tornasol débilmente ácida, en caso dado en presencia de ácido naftalín-2-sulfónico, se condensan durante 18 horas a 100 - 105° con 47,4 partes de sodio del ácido dinitroestilbendisulfónico en 500 partes de agua y 100 partes de lejía de sosa cáustica de 36°Bé.  
130 Después de neutralizada la lejía de sosa cáustica con ácido clorhídrico, se termina de separar el colorante por salificación y se filtra.

135 La torta de filtración del colorante aun húmeda, se disuelve en unas 3000 partes de agua a 80° y se la cuprifica durante 6 horas a 80 - 90° como en el ejemplo 1º con una solución de sulfato de cobre amoníacal obtenida de 50 partes de sulfato de cobre cristalizado disueltas en 200 partes de agua y 150 partes de amoníaco al 25 %.

140 El colorante representa en estado seco un polvo pardo obscuro que se disuelve en agua con color rojo pardo, en

ácido sulfúrico concentrado con color azul, y tiñe el algodón en tonos pardo oscuro muy sólidos.

145 Cuando en el ejemplo citado la n-anisidina es sustituida por 2,5-dimetoxianilina y llevada a cabo la condensación de acuerdo con dicho ejemplo, o cuando, por ejemplo, se cuprifica en el autoclave de agitación durante 2 horas a 105 - 110°, se obtendrá un colorante que tiñe el algodón en tonos pardos muy resistentes a la luz.

150 Cuando según las indicaciones anteriores el colorante cuprificado es disuelto en 1000 partes de agua y 20 partes de lejía de sosa cáustica de 30°Bé, añadiendo una solución de 300 partes de hipoclorito sódico (12 % de cloro activo), calentando durante una hora hasta ebullición, neutralizando y separando por salificación, se obtiene un producto algo  
155 más verdoso de cualidades parecidas.

Por variaciones de la proporción del colorante amina azobenzoico con relación al ácido dinitroestilbendisulfónico, y por modificación de las condiciones de condensación, por ejemplo : variación del volumen de condensación, de la  
160 alcalinidad o aumento de la temperatura de condensación, se obtienen colorantes que después de cuprificados tiñen el algodón en tonos olivo a pardo verdosos muy resistentes a la luz.

#### EJEMPLO 3.-

165 32,3 partes del colorante obtenido por copulación de ácido 3-amino-4-metoxibenzoico diazotado con 2-amino-5-oxi  
toluol en solución débilmente ácida de tornasol, se condensan durante 18 horas a 100 - 105° con 47,4 partes de sodio  
del ácido dinitroestilbendisulfónico en 330 partes de agua  
170 y 70 partes de lejía de sosa cáustica de 36°Bé, y se trans

forman en el compuesto cúprico, según se ha descrito en el ejemplo 1.

El colorante secado representa un polvo pardo oscuro, se disuelve en agua con color pardo, en ácido sulfúrico concentrado con color violeta y tiñe el algodón en sólidos tonos pardos.

EJEMPLO 4.-

38,7 partes del colorante obtenido por copulación de ácido 2-amino-4-sulfobenzoico con 1-amino-2-metil-5-metoxil benzol en solución débilmente ácida al tornasol, se condensan durante 12 horas a temperatura de ebullición bajo reflujo con 47,4 partes de sodio del ácido dinitroestilbendisulfónico en 330 partes de agua y 70 partes de lejía de sosa cáustica de 36° Bé. El colorante se aísla del modo usual. En estado seco representa un polvo pardo oscuro, se disuelve en agua con color naranja, en ácido sulfúrico concentrado con color azul y tiñe el algodón en sólidos tonos pardo-naranja. Al ser tratado ulteriormente sobre la fibra con sulfato de cobre, se obtiene un color pardo de parecidas cualidades de solidez.

Cuando el producto de condensación obtenido según el ejemplo citado es disuelto en 1200 partes de agua, hasta débil reacción ácida al tornasol mezclado con una solución de 25 Kgs., de sulfato de cobre cristalizado en 100 partes de agua removido durante 6 horas a 80 - 90°, y tratando el colorante como de costumbre, se obtiene un producto que tiñe el algodón en tonos pardos de cualidades de solidez parecidas.

EJEMPLO 5.-

35,3 partes del colorante obtenido por copulación de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico diazotado con 2,5-dime

14775

toxi-anilina en solución débilmente ácida de tornasol y 30 partes de sodio del ácido p-aminoazobenzol-p'-sulfónico se condensan durante 18 horas a temperatura de ebullición con 47,4 partes de sodio del ácido dinitroestilbendisulfónico  
205 en 500 partes de agua y 100 partes de lejía de sosa cáustica de 36°Bé, y se aísla del modo usual. El producto de condensación se disuelve en 1600 partes de agua y se agita durante 18 horas a 95 - 100° con una solución de 25 partes de sulfato de cobre cristalizado en 100 partes de agua y 75 partes  
210 de amoníaco al 25 %, aislando el colorante cuprificado como de costumbre.

El colorante seco representa un polvo negro. Se disuelve en el agua con color olivo pardo; en ácido sulfúrico concentrado se disuelve difícilmente con color negro-azul, y  
215 tiñe el algodón en sólidos tonos olivo.

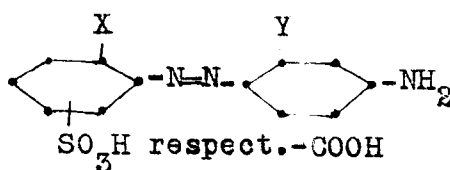
Cuando en el presente ejemplo el ácido p-aminoazobenzol-p'-sulfónico es sustituido por ejemplo por los colorantes : ácido sulfanílico → m-toluidina; ácido sulfanílico → l-amine-3-metil-6-metoxibenzol; ácido sulfanílico → m-anisidina; o el colorante saponificado de ácido sulfanílico → ácido o-metoxifenilaminometilsulfónico, ácido m-aminobenzeico → ácido metoxifenilaminometilsulfónico y otros más, se obtienen colorantes que tiñen el algodón en tonos pardo olivo respectivamente bronceos.

= = = = =

N O T A

225 Es objeto de esta patente de invención que se solicita "Procedimiento para la obtención de colorantes de estilbena", que se caracteriza y define por las reivindicaciones siguientes que constituyen su novedad y sobre las cuales ha de recaer la propiedad y explotación exclusiva : -

230 1.- Procedimiento para la obtención de colorantes estilbénicos por condensación de ácido dinitroestilbendisulfónico, ácido dinitrodibencildisulfónico, respectivamente de productos de transformación del ácido p-nitrotoluolsulfónico con compuestos aromáticos que contienen grupos amínicos libres, en  
235 proporciones cualesquiera en presencia de álcalis cáusticos con o sin empleo de presión y, en caso dado, por tratamiento ulterior de los productos con medios que ceden metales y, respectivamente o medios oxidantes, caracterizado porque en lugar de los conocidos compuestos amínicos aromáticos, se emplean total o parcialmente colorantes aminoazobenzóicos de  
240 la fórmula



en la cual

245 X representa un grupo hidroxílico, alcoxílico, carboxílico o un sustituto reemplazable por hidróxilo, y

Y un grupo hidroxílico o alcoxílico, aunque no simultáneamente con X, reemplazable por un hidróxilo, pudiendo ser sustituidos los dos núcleos benzóicos ulteriormente.

250 2.- Procedimiento para la obtención de colorantes de estilbena.

Consta la pre-

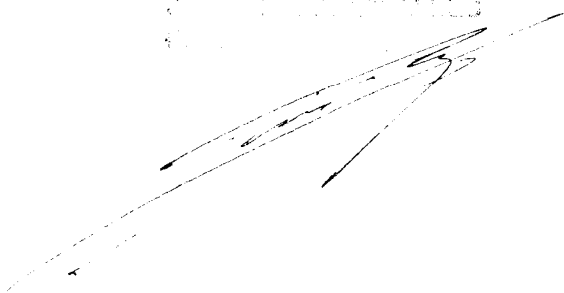
441875

sente memoria de diez hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

255

Madrid, a 25 de Enero de 1940.

J. R. GEIGY A. - G.  
p. a.

A large, stylized handwritten signature or scribble, possibly reading 'J. R. Geigy', is written over the typed name and extends across the page.