



CERTIFICADO

149877

DE

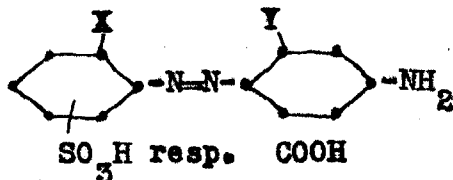
ADICION

a la patente Núm. 147.875, a favor de la razón social
suiza : J. R. GEIGY A. - G., residente en BASILEA
(Suiza), por «MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA
PATENTE PRINCIPAL» .-

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente principal se describe un procedimien
to para la obtención de colorantes de estilbena, caracteri
zado por la condensación de ácido dinitroestilbendisulfóni
co, ácido dinitrodibencildisulfónica, respectivamente de
5 productos de transformación del ácido p-nitrotoluolsulfóni
co con compuestos aromáticos que contengan grupos amínicos
libres, en condiciones cualesquiera, en presencia de álca
lis corrosivos con o sin empleo de presión, y en caso dado,
con tratamiento ulterior de los productos con medios que ce
10 den metales y, respectivamente o medios oxidantes, emplean
do en lugar de los compuestos amínicos aromáticos conocidos
total o parcialmente colorantes de aminoazobenzol de la fó
mula





14 9877

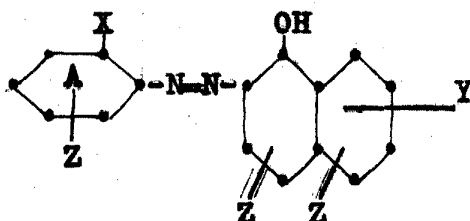
en la cual

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

20 Y un grupo hidroxílico o alcoxílico, o, aunque no simultáneamente con X, un sustituto reemplazable por hidroxilo, pudiendo ser sustituidos ulteriormente los dos núcleos benzoicos.

Ahora bien, se ha encontrado de un modo sorprendente que se pueden obtener colorantes de propiedades parecidas igualmente excelentes, cuando en lugar de los compuestos de aminoazobenzol reivindicados en la patente principal, se emplean colorantes aminoazoicos de la composición

30



en la cual

X representa un grupo hidroxílico, alcoxílico, carboxílico o un sustituto reemplazable por hidroxilo,

35 Y un núcleo benzoico sustituido por el grupo amínico y, en caso dado, sustituido ulteriormente a voluntad, combinado con el núcleo naftalínico mediante un segundo átomo-N o por los puentes atómicos $-N-N-$ o $-N-C-$, que en la o-posición, con ayuda de un N-, S- ú O-átomo con relación al N-átomo de núcleo permanente, forman un anillo etéreo, y

40

Z $COOH$, SO_3H ó H , pero a lo menos una vez $COOH$ ó SO_3H , pudiendo ser sustituido ulteriormente el núcleo benzoico A.

La obtención de los colorantes aminoazoicos según la composición antes mencionada, tiene lugar según procedimientos usuales por copulación de los compuestos de diazo

45



149877

benzol correspondientes con los derivados oxinaftalínicos que entran en consideración. Como compuestos diazoicos se citan por ejemplo: 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-sulfobenzolico, ácido 2-amino-4-metoxibenzoico, ácido 3-amino-4-metoxi ó 4-oxibenzoico, 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol, 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol, 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol, 4-metil-2-amino-1-oxibenzol, 4-cloro-6-nitro-2-amino-1-oxibenzol, 4-metil-6-nitro-2-amino-1-oxibenzol, 4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenzol (ácido picramínico), 5-nitro-2-aminoanisol, 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol, 2,5-dimetoxianilina, etc. Como componentes de copulación se citan por ejemplo: ácido 3'-amino-C-fenil-1,2-N-thiazolo-5-oxinaftalín-7-sulfónico, ácido 4'-amino-C-fenil-1,2-N-thiazolo-5-oxinaftalín-7-sulfónico, ácido 3'-amino-C-fenil-1,2-N-thiazolo-8-oxinaftalín-3,6-disulfónico (obtenido según la patente alemana 165.126), ácido 3'-amino-C-fenil-1(N)-2-oxazolo-5-oxinaftalín-7-sulfónico, ácido 3'-amino-C-fenil-1,2(N)-imidazolo-5-oxinaftalín-7-sulfónico, 4'-aminofenil-5-oxi-7-sulfonaftil-1,2-triazol, 3'-aminofenil-8-oxi-3,6-disulfonaftil-1,2-triazol, ácido 4'-amino-fenil-2-acimino-5-oxinaftalín-7-sulfónico, ácido 4'-aminofenil-2-amino-5-oxinaftalín-7-sulfónico, ácido 6-bencidino-oxinaftalín-1-sulfónico-3; ácido 6-(4-aminoanilino)-oxinaftalín-1-sulfónico-3; 3'-amino-6'-metil-5-oxi-7-sulfonaftil-1,2-triazol, 4'-amino-2'-cloro-5-oxi-7-sulfonaftil-1,2-triazol etc.

Los nuevos colorantes metalizados se distinguen en general de colorantes parecidos conocidos que se obtienen



149877

bajo presión de ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol, respectivamente de 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico y ácido 2-amino-5-oxi-naftalín-7-sulfónico, y que se metalizan antes o después de la condensación, por una mejor resistencia a los ácidos, álcalis o a la luz, respectivamente por un mejoramiento de todas estas cualidades de solidez.

EJEMPLO 1.-

53,7 partes del colorante obtenido por copulación de 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol con ácido 3'-amino-C-fenil-1,2-N-thiazolo-5-oxinaftalín-7-sulfónico en solución alcalina de sosa en presencia de piridina, se condensan en el reflujo durante 12 horas a 100-105° con 47,4 partes de sodio ácido dinitroestilbendisulfónico en 250 partes de agua y 50 partes de lejía de sosa cáustica de 36°Bé. Después del enfriamiento se neutraliza la lejía de sosa cáustica con ácido clorhídrico y a continuación se termina de precipitar el colorante con sal común y se filtra.

La torta de filtración húmeda del colorante es mezclada con 1600 partes de agua bajo reacción débilmente ácida al congo con 25 partes de sulfato de cobre cristalizado disuelto en 100 partes de agua, calentando durante 8 horas a 90°. Una prueba ha de indicar claramente desde la salida del líquido hasta el final un sobrante en cobre. El colorante es extraído por salificación, filtrado y precipitado nuevamente en solución alcalina de sosa. En estado seco representa un polvo violeta oscuro que se disuelve en agua con color pardo rojo y en ácido sulfúrico concentrado con color violeta. El colorante tiñe el algodón en color pardo profundo resistente a la luz.

105 Cuando se condensan 107,4 partes del colorante amino



149877

110 azoico antes descrito con 47,4 partes de sodio ácido dinitro
estilbendisulfónico en 500 partes de agua y 100 partes de le
jía de sosa cáustica de 36° Bé durante 12 horas a 100-105°, y
se cuprifica al amoníaco el producto de condensación al áci-
do congo, o según se describe en el ejemplo 3, se obtiene un
colorante que se disuelve en el agua con color rojo bordeaux
y en ácido sulfúrico concentrado con color violeta que tiñe
el algodón en tonos pardos tirando a violeta de muy buena re
sistencia a la luz.

115

EJEMPLO 2.-

120 52,1 partes del colorante obtenido por copulación de
4-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado con p-amino-fenil-5-
oxi-7-sulfonaftil-1,2-triazol en solución alcalina de mimosa
en presencia de piridina se condensan durante 18 horas en el
reflujo a 100-105° con 47,4 partes de sodio ácido dinitroes
tilbendisulfónico y se tratan según se ha descrito en el
ejemplo 1. En estado seco, el colorante representa un polvo
oscuro violeta gris; se disuelve en el agua en tonos pardo
naranja, y en ácido sulfúrico concentrado en color violeta,
125 y tiñe el algodón en tonos pardo amarillo. Por tratamiento
ulterior de los tintes con sulfato de cobre, del modo cono-
cido, se consigue un mejoramiento notable de la resistencia
al lavado y a la luz.

130 Es evidente que el colorante también puede ser trans
formado en substancia del modo conocido en el compuesto de
cobre. El colorante cuprífero representa las mismas cuali-
dades que los tintes tratados ulteriormente con sales de co-
bre del colorante libre de metal.

EJEMPLO 3.-

27,1 partes del colorante saponificado de ácido



149877

m-amino-benzoico y ácido o-metoxifenilaminometilsulfónico y
52,7 partes del colorante obtenido por copulación de 4-cloro-
2-amino-1-oxibenzol diazotado con ácido 3'-amino-C-fenil-1,2-
N-thiazolo-5-oxinaftalín-7-sulfónico en solución alcalina de
135 sosa en presencia de piridina, se condensan del modo conoci-
do durante 10 horas con 47,4 partes de sodio ácido dinitroes-
tilbendisulfónico en 600 partes de agua y 80 partes de lejía
de sosa cáustica de 36°Bé, tratando después según el ejemplo 1.

La torta de filtración húmeda se disuelve en 1200
140 partes de agua a 80° y se mezcla con una solución obtenida
de 25 partes de sulfato de cobre cristalizado en 100 partes
de agua y 50 partes de amoníaco al 25 %. Se calienta bajo
removido durante 6 horas a 80-90°, y el colorante cuprifica-
do es precipitado con sal común. En estado seco representa
145 un polvo violeta obscuro que se disuelve en agua con color
pardo, en ácido sulfúrico concentrado con color azul marino,
y que tiñe el algodón en tonos pardos de buena resistencia
a la luz, los álcalis y los ácidos.

EJEMPLO 4.-

150 35,3 partes del colorante descrito en la patente
principal de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, y 2,5-
dimetoxi-anilina, y 53,7 partes del colorante de 4-nitro-2-
amino-1-oxibenzol ———> ácido 3'-amino-C-fenil-1,2-N-thiaza-
lo-5-oxinaftalín-7-sulfónico se condensan del modo conocido
155 durante 18 horas con 47,4 partes de sodio ácido dinitroes-
tilbendisulfónico en 600 partes de agua y 80 partes de le-
jía de sosa cáustica de 36°Bé. El producto de condensación
aislado es cuprificado durante 12 horas en solución amoníaca
según se ha indicado en el ejemplo 3. El colorante cu-
160 prificado representa en estado seco un polvo negro, se di-



149877

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

165 Variando la proporción entre el colorante aminoazoico y el ácido dinitroestilbendisulfónico, puede ser influido el matiz de los colorantes. Cuando en el ejemplo anterior en vez de 53,5 partes se emplean para la condensación por ejemplo solo 35 partes del colorante 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol \longrightarrow ácido 3'-amino-C-fenil-1,2-N-thiazolo-5-oxi
170 naftalín-7-sulfónico en condiciones iguales, se obtiene un colorante cuyo compuesto cúprico tiñe en color gris algo más verdoso.

175 En la tabla siguiente se describen algunos otros colorantes obtenibles según el presente invento, en la cual, para mayor facilidad se ha indicado en cada caso solo los casos límites de la condensación, o sea la condensación de una respectivamente dos moléculas de colorante aminoazoico con una molécula de ácido dinitroestilbendisulfónico.



N O T A

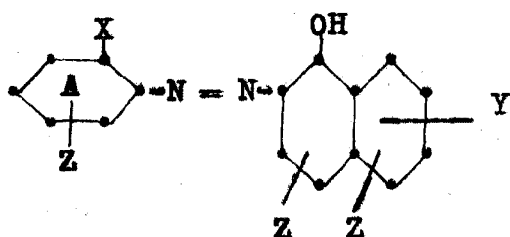
149877

180 Es objeto del presente certificado de adición que se solicita : -

185 1.- Mejoras introducidas en el procedimiento de la patente principal No. 147.875, para la obtención de colorantes de estilbena por condensación de ácido dinitroestilben disulfónico, ácido dinitrodibencildisulfónico, respectivamente de productos de transformación del ácido p-nitrotoluol sulfónico con compuestos aromáticos que contengan grupos amínicos libres en proporciones cualesquiera, en presencia de álcalis cáusticos con o sin empleo de presión, y , en caso

190 so dado, por tratamiento ulterior de los productos con medios que rinden metales y, respectivamente o medios oxidantes, caracterizadas porque en este caso, en lugar de los compuestos amínicos aromáticos indicados en la patente principal, se emplean total o parcialmente colorantes aminoazoicos de la

195 composición



en la cual

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

Y un núcleo benzoico sustituido por un grupo amínico, y, en caso dado sustituido ulteriormente a voluntad, combinado con el núcleo naftalínico mediante un segundo átomo-N, o por los puentes atómicos-N-N- ó -N-C-, que en la o-posición, con

205 ayuda de un N-, S- ó O-átomo con relación al N-átomo de núcleo permanente, forman un anilloheteréo, y



149877

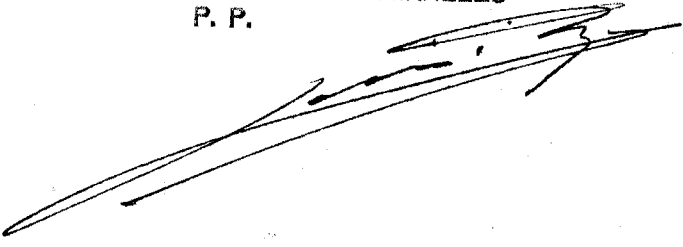
Z, COOH , SO_3H ó H , pero a lo menos una vez COOH ó SO_3H ,
pudiendo ser sustituido ulteriormente el núcleo de benzol A.

210 2.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal.

La presente memoria consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 2 de Julio de 1940.*

JAIMÉ ISERN MIRALLES
P. P.



Colorante amineazóico	Proporción de condensación entre el colorante amineazóico y el ácido dinitroestilbendisulfónico.	Tenalidad de tinte del compuesto o grupo del colorante sobre algodón.
4-nitro-2-amino-1-oxibenzol → ácido 3'-amino-C-fenil-1,2-N-thiazolo-8-oxinaftalín-6-sulfónico	1:1 2:1	Pardo Pardo violeta
ácido pteramínico → ácido 3'-amino-C-fenil-1,2-N-thiazolo-8-oxinaftalín-6-sulfónico	1:1 2:1	Pardo rojizo "
4-nitro-2-amino-1-oxibenzol → ácido 3'-amino-C-fenil-1,2(N)-imidazolo-5-oxinaftalín-7-sulfónico	1:1 2:1	Pardo rojo Bordeaux
3-amino-4-nitro-1-metilbenzol → ácido 3'-amino-C-fenil-1,2-N-thiazolo-5-oxinaftalín-7-sulfónico	1:1 2:1	Pardo Pardo obscuro
ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico → ácido 3'-amino-C-fenil-1,2-N-thiazolo-5-oxinaftalín-7-sulfónico	1:1 2:1	Pardo amarillo Pardo rojizo
ácido dehidrothio-p-toluidín sulfónico y 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol → ácido 3'-amino-C-fenil-1,2-N-thiazolo-5-oxinaftalín-7-sulfónico	1 mol. de cada :1	Oliva pardo



Colorante aminoazoico	Proporción de condensación entre el colorante aminoazoico y el ácido dinitroestilben-disulfónico.	Tonalidad de tinte del compuesto optrico del colorante sobre algodón.
ácido sulfanílico → ácido o-metoxifenilaminometilsulfónico, saponificado, y ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol → 3'-amino-C-fenil-1,2-N-thiazole-8-oxinaftalín-6-sulfónico	1 mol. de cada : 1	Pardo rojo
ácido sulfanílico → 1-amino-2,5-dimetilbenzol y 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol → ácido 3'-amino-C-fenil-1,2-N-thiazole-5-oxinaftalín-7-sulfónico	1 mol. de cada : 1	Pardo



149877