

166676



166676

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. G E I G Y A. - G.
residente en Basilea (Suiza), por: " PROCEDIMIENTO PARA LA
PREPARACION DE COLORANTES POLIAZOICOS CUPRIFICABLES ". -

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se obtienen colorantes poliazóicos cuprificables valiosos cuando se copulan en sucesión cualquiera compuestos 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxidifenílicos, cuyos grupos aleoxi también pueden estar substituidos, con

- 5 1 mol de un colorante obtenido por copulación acética de un compuesto o-carboxi-diazónico de la serie de los benzoles, que puede estar substituido sucesivamente a voluntad con ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfénico, y
- 10 1 mol de un componente de copulación cualquiera, conteniendo grupos hidroxílicos, de los usuales para la preparación de colorantes azóicos metalizables, que también puede ser idéntico con el primero.

La copulación de estos compuestos tetrazónicos con 1 mol



28 JUN

166676

de los colorantes aminoazóicos definidos en el llamado pro-
ducto intermedio, por un lado se verifica con facilidad, mien-
tras la copulación subsiguiente con una segunda molécula de
los citados componentes de copulación resulta bastante más
5 difícil. La sucesión de la copulación es elegida según la
energía de copulación de los componentes. Los componentes que
copulan con dificultad, se unen en presencia de piridina con
el producto intermedio semilateral del compuesto tetrazóico.
Además de los colorantes aminoazóicos indicados para los cuales
10 entran en consideración colorantes mono y disazóicos, se pueden
emplear como componentes de copulación por ejemplo ácido salic-
ílico, ácido m-cresotínico o ácido 1-naftol-2-carboxílico;
también entran en consideración verbigracia los compuestos
naftólicos siguientes: β -naftol, ácido 1-oxinaftalin-4-sul-
fónico, ácido 2-oxinaftalin-6-sulfónico, ácido 1-amino-8-oxi-
15 naftalin-4-sulfónico, ácido 1-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, ácido 1-acetilamino-
8-oxinaftalin-2-sulfónico, ácido 1-acetilamino-8-oxinaftalin-
4-sulfónico, ácido 1-fenilamino-8-oxinaftalin-4-sulfónico,
20 ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-4-sulfónico, ácido 2-(4'-
oxi-3'-carboxifenilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 1-
amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico, ácido 1-amino-8-oxinaf-
talin-2,4-disulfónico etc.

Para la copulación acética en ácido 2-amino-5-oxinaftalin-
25 7-sulfónico se prestan verbigracia los compuestos diazónicos
de ácido 2-aminobenzóico, ácido 5-nitro-2-aminobenzóico, ácido
4-metil-2-aminobenzóico, ácido 3- ó 5-cloro-2-aminobenzóico,
ácido 3,5-dicloro-2-aminobenzóico, ácido 5-acetilamino-2-amino-
benzóico, ácido 5-cian-2-aminobenzóico, ácido 2-(4'-amino-3'-
30 carboxibenzolsulf)-aminobenzóico, ácido 4'-oxi-4-aminoazobenzol-
3,3'-dicarboxílico y otros más.

Sobre algodón y celulosa regenerada, los nuevos colorantes



28

166676

5 producen tintes azul marinos respectivamente pardo violetos hasta negros, que por tratamiento posterior con sales de cobre según métodos conocidos, adquieren una excelente resistencia al lavado y a la humedad que apenas varían la tonalidad del tinte.

Ejemplo 1.-

24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil se tetrazotan y se cepulan en baño alcalino de sosa con 37,5 partes de ácido 2-(4'-oxi-3'-carboxifenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico).
10 Después se añade al producto intermedio una solución acuosa de 43,2 partes del colorante monoazóico de ácido 5-nitro-2-aminobenzóico → ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 20 partes de sosa y 150 partes de piridina. Después de una agitación durante varias horas a temperatura ordinaria, el colorante trisazóico que se ha formado es precipitado con sal,
15 filtrado y secado.

Representa un polve obscuro que se disuelve en agua con color azul algo violeto, en ácido sulfúrico concentrado con color azul y que tinte fibras de celulosa supurificadas posteriormente en tonos azul marinos algo rojizos de buena resistencia a la humedad.
20

Ejemplo 2.-

Se tetrazotan 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil, añadiendo después a 0-2° la solución de la sal tetrazónica a una solución de 86,4 partes del colorante monoazóico obtenible en solución acética según métodos conocidos de ácido 5-nitro-2-aminobenzóico y ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico en 600 partes de agua y en presencia de 314 partes de piridina y 15 partes de amoníaco. Después de haber terminado
25 la cepulación por agitación durante varias horas a temperatura ordinaria, el colorante es precipitado a 40° con sal común,
30

28 JUN.



166676

separado por filtración y secado.

El nuevo colorante tetraquisazóico, en forma de un polvo obscuro bronceíneo, se disuelve en agua con color azul, en ácido sulfúrico concentrado con color azul violeta sucio y tinte fibras de celulosa en tonos azul marinos. Por supurificación posterior, el tinte resulta algo más profundo y manifiesta una notable resistencia a la humedad.

Cuando el ácido 5-nitro-2-aminobenzóico empleado en este ejemplo es sustituido por ácido 4-metil-2-aminobenzóico, ácido 3-cloro-2-aminobenzóico, ácido 3,6-dicloro-2-aminobenzóico, ácido 5-acetilamino-2-aminobenzóico, ácido 5-cian-2-aminobenzóico, ácido 2-(4'-amino-3'-carboxilbenzolsulf)-aminobenzóico, se obtienen colorantes con propiedades parecidas.

Ejemplo 3.-

Una solución del compuesto tetrazóico de 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil se une a temperatura ordinaria en presencia de sosa en exceso con una solución de 38,7 partes del colorante monoazóico de ácido 2-aminobenzóico diazotado y ácido 2-amino-5-oxinaftalín-7-sulfónico, con lo que rápidamente se produce la copulación. Terminada la formación del colorante, la solución refrigerada a 0-5° es unida, a la misma temperatura, con la solución de 43,2 partes del colorante monoazóico de ácido 5-nitro-2-aminobenzóico diazotado y ácido 2-amino-5-oxinaftalín-7-sulfónico en 300 partes de agua, 250 partes de piridina y 8 partes de amoníaco. Al cabo de una agitación durante varias horas a temperatura ordinaria, igualmente habrá terminado la copulación segunda. Después del calentamiento a 40°, el colorante es separado por salificación con sal común, extraído por filtración y secado.

El nuevo colorante representa un polvo obscuro bronceíneo que se disuelve en agua con color azul, en ácido sulfúrico



28 JUN 5

166676

concentrado con color azul violeta sucio. La celulosa adquiere tonos azul marinos que por cuprificación posterior se vuelven algo más oscuros y resistentes a la humedad y a la luz.

Evidentemente, a base del modo de trabajo descrito en este ejemplo, son factibles otras combinaciones cualesquiera cuando o bien se sustituye el ácido 2-amino-benzóico por cualquier otro compuesto citado al final del ejemplo 2, o cuando se emplea otro compuesto dialeoxi-diaminodifenílico.

Ejemplo 4.-

10 Se tetrazotan como de costumbre 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil y se unen con 15,3 partes de ácido salicílico y 30 partes de sosa. Han pronto como haya terminado la formación del producto intermedio, se copula en presencia de 150 partes de piridina y 15 partes de sosa con el colorante monoazóico que es obtenido, según métodos conocidos, por copulación acética de 13,7 partes de ácido 2-aminobenzóico diazotado con 23,9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico. El colorante trisazóico completamente terminado es separado con sal común, filtrado y secado. Representa un polvo obscuro que se disuelve en agua con color violeta rojo, en ácido sulfúrico concentrado con color azul. Después de un tratamiento con sulfato de cobre, tinte la celulosa en tonos pardos violeta de muy buena resistencia a la humedad.

25 Cuando en el ejemplo anterior se sustituye el ácido 2-aminobenzóico por el ácido 4-metil-2-aminobenzóico, el ácido 4-cloro-2-aminobenzóico o el ácido 5-acetilamino-2-aminobenzóico, resultan colorantes con propiedades parecidas.

Ejemplo 5.-

30 Se tetrazotan 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil y se unen en presencia de sosa en exceso con una solución de 38,7 partes del colorante monoazóico de copulación



166676

acética de ácido 2-amino-benzóico diazotado y ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico. Una vez que se haya formado el compuesto intermedio, se deja afluir una solución acuosa de 31,9 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-2,4-disulfónico, 20 partes de sosa y 150 partes de piridina. Al cabo de algunas horas habrá terminado la copulación segunda. El colorante es separado por precipitación con sal común, filtrado y secado.

Representa un polvo obscuro bronceíneo que es soluble en agua con color azul, en ácido sulfúrico concentrado con color verde y que tinte fibras de celulosa en tonos azul marinos algo verdosos. Sometidos a la cuprificación posterior, los tintes adquieren una resistencia a la humedad notable.

Ejemplo 6.-

Se tetrazotan 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-difenil y se copulan semilateralmente en sosa alcalina con 17 partes de ácido m-cresotínico. El compuesto diazoazóico fluye en una solución de 43,2 partes del colorante monoazóico obtenido por copulación acética de ácido 5-nitro-2-aminobenzóico diazotado con ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico en 300 partes de agua, 150 partes de piridina y 20 partes de sosa. Después de la copulación el colorante trisazóico es separado por salificación, recogido por filtración y secado.

Representa un polvo obscuro. Se disuelve en agua con color violeta y en ácido sulfúrico con color azul algo rojizo. Tinte las fibras de celulosa, cuprificadas posteriormente, en color negro. Los tintes ofrecen una resistencia excelente al lavado y a la luz.

Se obtienen colorantes parecidos cuando en lugar de ácido m-cresotínico se emplea ácido o-cresotínico, ácido salicílico o ácido β -resorcílico.

Ejemplo 7.-

Se tetrazotan 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-



166676

difenil y se copulan semilateralmente al baño alcalino de
sosa con 43,2 partes del colorante monoazóico obtenido por
copulación acética de ácido 5-nitro-2-aminobenzóico diazotado
5 al compuesto intermedio una solución acuosa de 22,4 partes
de ácido 2-oxinaftalin-6-sulfónico, 20 partes de sosa y 150
partes de piridina. Una vez que haya terminado la copulación
por agitación durante varias horas a temperatura ordinaria,
el colorante es precipitado a 40° con sal común, separado por
10 filtración y secado.

El nuevo colorante, que es un polvo obscuro broncíneo,
se disuelve en agua y ácido sulfúrico concentrado con color
azul y tinte las fibras de celulosa en tonos azul marinos algo
rojizos. Por cuprificación posterior, los tintes manifiestan
15 buenas resistencias a la humedad.

Cuando en este ejemplo el colorante monoazóico empleado
de ácido 5-nitro-2-aminobenzóico → ácido 2-amino-5-oxinaf-
talin-7-sulfónico es substituido por el colorante disazóico
de ácido 4'-oxi-4-aminobenzol-3,3'-dicarboxílico → ácido
20 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, se obtiene un colorante
con propiedades parecidas.

Ejemplo 8.-

El compuesto disazóico de 24,4 partes de 4,4'-diamino-
3,3'-dimetoxidifenil y 15,3 partes de ácido salicílico, pre-
25 parado según el ejemplo 4, es unido en presencia de 150 partes
de piridina y 15 partes de sosa con 65,1 partes del colorante
copulado al ácido de ácido 4'-oxi-4-aminoazobenzol-3,3'-di-
carboxílico y ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico. El colo-
rante tetraquisazóico completamente terminado es separado en
30 su totalidad con sal, se filtra y se seca.

Representa un polvo obscuro que por cuprificación posterior

166676



tiñe las fibras de celulosa en tonos negro azules de buena solidez. Se disuelve en agua con color violeta y en ácido sulfúrico concentrado con color negro azul.

Ejemplo 9.-

5 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil se tetra-
zotan en solución clorhídrica con 13,8 partes de nitrito sódico
y se unen en presencia de sosa en exceso con una solución de
42,1 partes del colorante copulado en baño acético de ácido
4-cloro-2-aminobenzóico diazotado y ácido 2-amino-5-oxinafta-
10 lin-7-sulfónico. Después de haberse formado el compuesto inter-
medio, se mezcla con una solución acuosa de 22,4 partes de
ácido 1-oxinaftalin-4-sulfónico y 20 partes de sosa. Al cabo
de algunas horas también habrá terminado la copulación segunda.
El colorante es precipitado con sal común, filtrado y secado.

15 Se presenta en forma de un polvo obscuro bronceíneo que se
disuelve en agua con color azul, en ácido sulfúrico concentrado
con color azul algo verdoso y que tiñe las fibras de celulosa
en tonos azules marinos algo rojizos. Por cuprificación pos-
terior se consiguen tintes con resistencia a la humedad notable.

20 Ejemplo 10.-

 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil se tetra-
zotan en solución clorhídrica con 13,8 partes de nitrito sódico
y se unen en presencia de sosa en exceso con una solución de
43,2 partes del colorante copulado en baño acético de ácido
25 5-nitro-2-aminobenzóico y ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sul-
fónico. Después de formado el compuesto intermedio, se mezcla
con una solución acuosa de 18,8 partes de ácido 1-oxi-2-naf-
talinearboxílico, 20 partes de sosa y 150 partes de piridina.
Después de algunas horas habrá terminado también la copulación
30 segunda. El colorante es extraído con sal común, filtrado y
secado.

166676 28



Representa un polvo obscuro que se disuelve en agua con color violeta, en ácido sulfúrico concentrado con color azul. El tinte cuprificado posteriormente sobre fibra de celulosa es de color negro. Manifiesta buena resistencia al lavado y a la humedad.

Se consigue un colorante con propiedades parecidas cuando en lugar de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil se emplea 4,4'-diamino-3,3'-dicarboxi-metoxidifenil.

Ejemplo 11.-

Se tetrazotan 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil, siendo añadido el compuesto tetrazóico obtenido a una solución de 84,3 partes del colorante monoazóico de ácido 4-cloro-2-aminobenzóico → ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico en 600 partes de agua, 314 partes de piridina y 15 partes de amoniaco. Después de una agitación durante varias horas a temperatura ordinaria, habrá terminado la copulación, siendo entonces separado el colorante a 40° con sal común, filtrado y secado.

El nuevo colorante representa un polvo obscuro broncíneo, que se disuelve en agua con color azul, en ácido sulfúrico concentrado con color azul violeta sucio y que tinte fibras de celulosa en tonos azul marinos que por cuprificación posterior se vuelven algo más oscuros con muy buena resistencia a la humedad y a la luz.

El carácter del colorante queda invariado, cuando en lugar del 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil se emplea, verbigracia, el 4,4'-diamino-3,3'-dicarboximetoxi-difenil.

Tabla

Compuesto tetrazóico	producto de copulación acético de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico y	compuesto de ácido naftol-sulfónico	tonalidad del tinte después de la cuprificación posterior
4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil	ácido 5-nitro-2-amino benzóico diazotado	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-2,4-disulfónico	azul marino

166676

28 JUN



	Compuesto tetrazóico	producto de copulación acética de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico y	compuesto de ácido naftol-sulfónico	tonalidad del tinte después de la cu-prificación posterior
5	4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil	ácido 4-metil-2-amino-benzóico diazotado	ácido 2-oxinaftalin-6-sulfónico	azul marino
	" "	ácido 2-aminobenzóico diazotado	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-4-sulfónico	"
10	" "	ácido 5-clor-2-aminobenzóico diazotado	ácido 1-fenil-amino-8-oxinaftalin-4-sulfónico	"
	" "	ácido 5-nitro-2-aminobenzóico diazotado	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico	azul marino algo verdoso
15	" "	ácido 4'-oxi-4-amino-azobenzol-3,3'-dicarboxílico diazotado	ácido 1-oxinaftalin-4-sulfónico	azul marino
	" "	ácido 5-nitro-2-aminobenzóico diazotado	ácido 1-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	azul marino algo verdoso
20	4,4'-diamino-3,3'-dicarboximetoxidifenil	ácido 5-nitro-2-aminobenzóico diazotado	ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico	azul marino
	4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil	ácido 5-nitro-2-aminobenzóico diazotado	ácido 1-acetil-amino-8-oxinaftalin-2-sulfónico	azul marino algo rojizo
25	" "	ácido 2-aminobenzóico diazotado	ácido 1-benzoil-amino-8-oxinaftalin-4-sulfónico	azul marino algo verdoso
	" "	ácido 5-cloro-2-aminobenzóico diazotado	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico	azul marino
	" "	ácido 5-nitro-2-aminobenzóico diazotado	ácido 1-amino-8-oxinaftalin-4-sulfónico	azul marino algo verdoso
30	" "	ácido 5-nitro-2-aminobenzóico diazotado	ácido 1-acetil-amino-8-oxinaftalin-4-sulfónico	azul marino algo rojizo

166676

28 JUN



Compuesto tetrazóico	producto de copulación acético de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico y	compuesto de ácido naftol-sulfónico	tonalidad del tinte después de la cuprificación posterior
4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil	ácido 5-nitro-aminobenzóico diazotado	ácido 1-fenil-amino-8-oxinaftalin-4-sulfónico	azul marino algo rojizo
" "	ácido 5-nitro-2-aminobenzóico diazotado	ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-4-sulfónico	azul marino algo rojizo
" "	ácido 5-sulfo-2-aminobenzóico diazotado	2-oxinaftalina	azul marino algo rojizo

5

10

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:-

15

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazóicos cuprificables, caracterizado porque se copulan en sucesión cualquiera compuestos 4,4'-diamino-3,3'-dialeoxidifenílicos, cuyos grupos alexi también pueden estar substituidos, con 1 mol de un colorante aminoazóico obtenido por copulación acética de un compuesto o-carboxi-diazónico de la serie de los benzoles que pueden ser substituidos subsiguientemente a voluntad, con ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7- sulfónico, y 1 mol de un componente de copulación cualquiera conteniendo grupos hidroxílicos de los usuales para la obtención de colorantes azóicos metalizables, que también puede ser idéntico con el primero.

20

25

2.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazóicos cuprificables.

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

Madrid, a 28 de Junio de 1944.

J. R. G E I G Y A. - G.

P. a. JAIME ISERN MIRALLES

P. P.