

169458



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

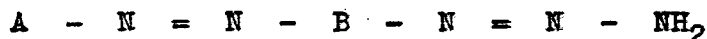
169458

per "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES POLIAZOICOS METALIZABLES", a favor de la razón social suiza J.R. GEIGY A.-G., domiciliada en Basilea (Suiza).-

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se obtienen nuevos colorantes poliazocicos valiosos, si se reúne colorantes aminodisazoicos diazotados de la fórmula general



5. en la cual significan

A un radical de benzol, en el cual un grupo hidroxílico y un grupo carboxílico ocupan la posición - o uno respecto al otro, y

10. B y C radicales de las series de benzoles o de naftalinas, con colorantes monoazoicos, los cuales se forman por copulación ácida de compuestos o-carboxidiazocicos de la serie de los benzoles que se pueden ir substituyendo a voluntad, con ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico.

15. Los colorantes aminodisazoicos que sirven de productos de partida pueden constituirse de un modo variado. Se puede



169458

- diazotar verbigracia un ácido aminosalicílico, como ácido 4- ó 6-amino-1-oxibenzol-2-carboxílico o sus ácidos sulfónicos, copulándolo con una amina de las series de benzoles o naftalinas, la cual copula en posición-p respecto al grupo amínico,
5. seguir diazotando el colorante aminoazoico obtenido, convirtiéndolo en colorante aminodisazoico por unión con la misma u otra amina aromática primaria que copula en posición-p respecto al grupo amínico. O bien se copula un compuesto 3- ó 4-aminonitro- o respectivamente 3- ó 4-aminoacetilamínico
10. aromático diazotado con ácido salicílico, convirtiendo el colorante nitromonoazoico obtenido por reducción, o respectivamente el colorante acetilaminomonoazoico por saponificación, en el colorante aminomonoazoico, se diazota éste y se reúne el compuesto diazomonoazoico obtenido con una amina primaria
15. de la serie de los benzoles o de las naftalinas que copula en posición-p respecto al grupo amínico. O bien se puede tetrazotar en caso dado una diamina aromática, transformando por copulación primero el compuesto tetrazoico semilateralmente con ácido salicílico, y luego el compuesto intermedio con una amina primaria de las series de benzoles o de naftalinas, que copula en
20. posición-p respecto al grupo amínico, en colorante aminodisazoico.

25. Les componentes A, B y C, empleados para la preparación de los colorantes, pueden contener además de los substituyentes requeridos según la definición, otros más aún. Se menciona particularmente: grupos disolventes, como grupos de ácido sulfónico o de ácido carboxílico.

30. Se obtienen colorantes, particularmente con buenas propiedades, si el radical G en posición-o respecto al grupo amínico diazotable contiene un grupo alcoxi, en caso dado subs-



169458

tituido, como verbigracia



5. Los colorantes aminodisazoicos obtenibles según uno de estos métodos son diazotados del modo usual y convertidos en medio alcalino, en caso dado en presencia de piridina, por unión con los colorantes monoazoicos según la definición, en los colorantes tetraquisazoicos. Estos tiñen de acuerdo con los métodos empleados ordinariamente para colorantes substantivos, las fibras celulósicas, como el algodón y otras fibras vegetales, o respectivamente las sedas artificiales y lanas celulósicas a base de celulosa regenerada en matices que varían del gris azulado al verde.

15. Se obtienen tintes particularmente valiosos, si se trata los colorantes nuevos posteriormente sobre la fibra con medios que desprendan metales. Por ejemplo, se puede efectuar el tratamiento de los colorantes poliazoicos con medios que desprenden cobre, sobre la fibra, en baño neutral o ligeramente acético, con las usuales sales de cobre, verbigracia, sulfato de cobre. En caso dado, también se puede emplear compuestos de cobre resistentes contra los álcalis, como son obtenidos en baño sódico-alcalino, verbigracia, en la transformación de sales de cobre con ácidos oxicarboxílicos alifáticos, por ejemplo, ácido tartárico. En todos estos casos puede efectuarse el tratamiento posterior con los medios que desprenden cobre en el baño tintóreo o en baño fresco.

20. En lugar de los compuestos de cobre citados, las coloraciones se pueden tratar posteriormente, en caso dado, con otros medios que desprenden metales, como verbigracia: con sales de cromo, cobalto, manganeso o níquel, conforme a métodos conocidos.
- 25.
- 30.

3 ABR



169458

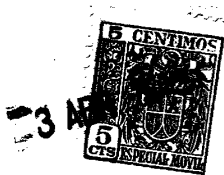
Se obtienen colorantes de una señalada resistencia a la acción de la luz, si se convierte los colorantes tetraquis-azoicos en substancia con compuestos de cobre en los compuestos de complejo cúprico. Esto se puede lograr, según procedimientos conocidos, en medios ácido, neutral o alcalino, con sales, hidróxidos u óxidos del cobre, igualmente con adiciones apropiadas, como acetatos o tartratos alcalinos, en presencia o ausencia de disolventes o medios de dispersión orgánicos, como alcohol, glicerina o piridina, bajo la presión ordinaria o aumentada.

Finalmente, resulta posible también tratar los colorantes dos veces metalizables, libres de metales, obtenibles según el presente procedimiento, sólo con un molécula-gramo del medio que desprende cobre, emplear los compuestos incompletamente cobrizados para teñir, sometiendo las coloraciones a un tratamiento ulterior con un medio que desprende cobre u otro metal.

Las coloraciones metalíferas de los colorantes preparados según el invento, obtenibles de acuerdo con uno de los procedimientos mencionados, sobre fibras celulósicas, son de un matiz que varía del gris rojizo al gris que tira al verde, y poseen muy buenas propiedades de resistencia.

Ejemplo 1.

15,3 partes de ácido 1-amino-4-oxibenzol-3-carboxílico son diazotadas del modo usual y copuladas con 22,3 partes de una mezcla de ácidos 1-aminonaftalina-6- y -7-sulfónico. El colorante monoazoico obtenido se pone alcalino con sosa, se mezcla con 7 partes de nitrito sódico, y se diazota por adición precipitada de 40 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se separa por filtración el compuesto diazoico segregado, diluyén-



169458

- dolo en agua fría y se copula con una solución clorhídrica de 13,7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol en presencia de acetato sódico. Luego se neutraliza la combinación con solución de sosa, se precipita por medio de una sal y se separa por filtración el colorante aminodisazoico que ha resultado. Este colorante se diluye, en caliente, en 500 partes de agua, se mezcla con 6 partes de nitrito sódico y se diazota a 0° con 40 partes de ácido clorhídrico. Después de unas horas, se reúne el compuesto diazoico formado, con 40 partes del colorante monoazoico obtenible por copulación ácida de ácido 5-cloro-2-aminobenzoico diazotado con ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, en presencia de amoníaco sobrante. Por la mañana siguiente se calienta a 80°, se precipita mediante sal común, se separa el precipitado por filtración, se lava con aguas salinas y se seca. El colorante nuevo, un polvo oscuro que broncea, acusa al diluirse en agua un color azulrojizo y en ácido sulfúrico concentrado un color gris azulado. Tiñe las fibras celulósicas en matices grises que tiran al azul, que se convierten, por tratamiento posterior con sulfato de cobre o sulfato crómico básico, en un gris resistente a las acciones de luz y lavado.
5. 10. 15. 20.

- Substituyéndose el colorante monoazóico obtenido por copulación ácida de ácido 5-cloro-2-aminobenzoico diazotado con ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, por otro de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y ácido 2-aminobenzoico diazotado, ácido 5-nitro-2-aminobenzoico, ácido 4-metil-2-aminobenzoico, ácido 3-cloro-2-aminobenzoico, ácido 3,6-dicloro-2-aminobenzoico, ácido 5-acetilamino-2-aminobenzoico, o ácido 5-cian-2-aminobenzoico, y otros más, se obtiene colorantes de propiedades similares.
25. 30.



169458

Ejemplo 2.

- Se diazota del modo usual 25,7 partes de ácido 4-amino-4'-oxiazobenzol-3'-carboxílico, obtenido por copulación de 4-acetilamino-1-diazobenzol con ácido salicílico y por saponificación posterior, reuniéndolas con una solución clorhídrica de 13,7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol. Se acelera la copulación por adición a gotas de solución de acetato sódico. El colorante aminodisazoico terminado de formarse, es precipitado mediante una sal en solución alcalina, separado por filtración, diluido con lejía de sosa, mezclado con 7,5 partes de nitrito sódico y diazotado a 20°, introduciéndolo en ácido clorhídrico diluido sobrante. Tan pronto que esté terminada la diazotación, se separa el compuesto diazoico difícilmente soluble por filtración, se diluye con agua helada, reuniéndose con 39 partes del colorante monoazoico obtenido por copulación ácida de ácido 5-nitro-2-aminobenzoico diazotado con ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, en 300 partes de agua, 150 partes de piridina y 25 partes de solución amoniaca concentrada. El colorante tetraquisazoico terminado de formarse, es segregado mediante sal común, filtrado, las tortas de presión son lavadas con aguas salinas, y secadas. El colorante forma un polvo oscuro que broncea, el cual se diluye con un color gris violeta en agua, y gris azulado en ácido sulfúrico. Tratado posteriormente con sulfato de cobre, da sobre fibras vegetales tintes grises que tiran al rojo, de excelentes resistencias a la humedad.

- Empleándose en lugar de ácido 4-amino-4'-oxiazobenzol-3'-carboxílico el ácido 3-amino-4'-oxiazobenzol-3'-carboxílico, o el ácido 4-amino-4'-oxiazobenzol-3-sulfo-3'-carboxílico, o el ácido 4-amino-4'-oxiazobenzol-5'-sulfo-3'-carboxílico, o como componente final en lugar del colorante monoazoico a base de



169458

ácido 5-nitro-2-aminobenzoico diazotado y ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico otro de los colorantes monoazoicos citados aún en el Ejemplo 1, se obtienen colorantes de propiedades similares.

5. Ejemplo 3.

- 15,3 partes de ácido 1-amino-4-oxibenzol-3-carboxílico son diazotadas y copuladas en solución débilmente acética con 22,3 partes de ácido 1-amino-naftalina-7-sulfónico. Se pone mediante sosa apenas alcalino al tornasol, se mezcla con 7 partes de nitrito sódico y se añade a 10⁰ precipitadamente 40 partes de ácido clorhídrico concentrado. Después de terminada la diazotación se separa por filtración el compuesto diazoico segregado, se amasa en agua helada, copulándose en presencia de 15 partes de acetato sódico con 25,4 partes de ácido 1-amino-2-metoxinaftalina-6-sulfónico. Por la mañana siguiente se neutraliza la combinación mediante sosa y se precipita el colorante con sal común. Para la diazotación se diluyen las tortas de presión con la necesaria cantidad de agua, se mezcla con 7 partes de nitrito sódico, haciéndose pasar la solución resultante en frío en un exceso de ácido clorhídrico diluido. El compuesto diazoico, segregado mediante sal común, es separado por filtración y, una vez amasado mediante agua helada, copulado en presencia de 20 partes de amoníaco al 25 % y 150 partes de piridina, con el colorante monoazoico, el cual es obtenido por copulación ácida de 13,7 partes de ácido antranílico diazotado con 23,9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico. Después de terminada la formación de colorante, se mezcla con sal común, separándose el colorante segregado y secándolo. Es un polvo oscuro que broncea, el cual se diluye en agua con color verde azulado y en ácido sulfúrico concentra-



169458

do con un azul puro. Tíñe las fibras de celulosa natural o regenerada en matices verde grisáceos, que van convirtiéndose en el tratamiento ulterior con sales de cobre en un gris permanente que tira al verde.

5. Empleándose como segunda componente intermedia en lugar del ácido 1-amino-2-metoxinaftalina-6-sulfónico el ácido 1-aminonaftalina-6- ó -7-sulfónico para la constitución de los colorantes tetraquisazéicos, se obtiene colorantes que tiñen las fibras celulósicas de acuerdo con los procedimientos tintóreos usuales para colorantes directos, en tintes gris azulados, los cuales al ser tratados posteriormente con sales de cobre, o con sales trivalentes de cromo o de cobalto, acusan sólo una alteración insignificante de matiz, siendo en cambio esencialmente mejorados respecto de sus resistencias a las acciones de la luz y de la humedad.
- 10.
- 15.

Ejemplo 4.

- 38,7 partes del colorante monoazoico a base de ácido 1-amino-4-oxibenzol-3-carboxílico diazotado y ácido 1-aminonaftalina-7-sulfónico son diazotadas como se describe en el
20. Ejemplo 3, y copuladas en medio ligeramente acético con una solución clorhídrica de 15,3 partes de 1-amino-2,5-dimetoxibenzol. El colorante aminodisazoico terminado de formarse es precipitado de solución alcalina al tornasol y separado por filtración. Se diluye las tertas de presión que broncean en la cantidad de agua necesaria, se mezcla con 6,9 partes de nitrito sódico y se diazota por adición precipitada de 40 partes de ácido clorhídrico concentrado. Después de unas horas queda terminada la formación del compuesto diazoico. Este es reunido con 39 partes del colorante monoazoico obtenido por copulación
25. ácida de ácido 5-nitro-2-aminobenzoico diazotado con ácido
- 30.

3 ABR



169458

- 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, en presencia de 25 partes de amoníaco al 25 por ciento. Para la separación se calienta el colorante tetraquisazoico a 80°, se mezcla con sal común, se separa la precipitación por filtración, se lava con aguas salinas y se seca. El colorante constituye un polvo oscuro que se diluye en agua con color azul, en ácido sulfúrico concentrado con color gris azulado. Las fibras celulósicas son teñidas directamente en tintes, insensibles a la luz, azul grisáceos, los cuales al ser tratados posteriormente con sales crómicas o cúpricas, son alterados solamente poco en su matiz, pero esencialmente mejorados en las resistencias a la humedad.
- 5.
- 10.

Ejemplo 5.

- 18,4 partes de bencidina son tetrazotadas del modo usual en solución clorhídrica con 14 partes de nitrito sódico.
15. La solución tetrazoica es sometida primero a una copulación alcalina con 14,5 partes de ácido salicílico, y luego a una copulación acética con 25,3 partes de ácido 1-amino-2-metoxinaftalina-6-sulfónico. El colorante disazoico es aislado, amasado en 1500 partes de agua, mezclado con 7,2 partes de nitrito sódico y diazotado a 10° por adición precipitada de 70 partes de ácido clorhídrico concentrado. El compuesto diazoico separado por filtración, es reunido en suspensión acuosa en presencia de 25 partes de amoníaco al 25 % y 150 partes de piridina con 39 partes del colorante monoazoico
20. ácido antranílico → ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico
25. preparado por la vía ácida. El colorante terminado de formarse es precipitado mediante sal común al 2 %, separado por filtración y lavado con aguas salinas al 2 por ciento.

- Para el cobreado se diluyen las tortas prensadas del
30. colorante tetraquisazoico a 95° en la necesaria cantidad de



169458

agua, se añade una solución acuosa de 50 partes de sulfato de cobre cristalizado, haciéndose hervir durante varias horas.

El colorante cuprífero es separado por filtración y convertido en la sal sódica según métodos conocidos. Constituye un polvo

5. negruzco bronceante, que se diluye en agua con color gris que tira al verde, y en ácido sulfúrico concentrado con color negro. Tíñe las fibras celulósicas según los procedimientos tintóreos acostumbrados para colorantes directos en tintes grises que tiran al verde, de buenas propiedades de resistencia.

10. Ejemplo 6.

25,7 partes de ácido 4-amino-4'-oxiazobenzol-3'-carboxílico son diazotadas del modo usual y copuladas en solución acética con 25,3 partes de ácido 1-amino-2-metoxinaftalina-6-sulfónico. El colorante aminodisazoico terminado de formarse

15. es separado por filtración, diluido con sosa en la cantidad de agua necesaria, mezclado con 7 partes de nitrito sódico y diazotado en frío por adición precipitada de 60 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se aísla el compuesto diazoico segregado, amasándolo en 200 partes de agua y se copula con
20. 39 partes de un colorante monoazoico obtenido a base de ácido 5-nitro-2-aminobenzoico diazotado y ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico en solución ácida, en presencia de 25 partes de amoníaco y 150 partes de piridina. El colorante tetraquisazoico segregado es separado por filtración y lavado con aguas salinas
25. diluidas.

Se diluye las tertas prensadas bronceantes en agua caliente, mezclando con 50 partes de sulfato de cobre cristalizado en 200 partes de agua, y se cobrea durante algún tiempo prolongado a 95-98°. Tan pronto haya quedado terminada la formación del compuesto de complejo cúprico, éste es separado por

30.



filtración, convirtiéndolo en la sal sódica del modo usual.

El colorante cuprífero, un polvo oscuro, se diluye en agua con color gris azulado, en ácido sulfúrico concentrado con color negruzco y tinte fibras de celulosa natural o regenerada según procedimiento conocidos con un gris que tira al verde, insensible a la luz.

5. Se obtiene un colorante similar, si se emplea en lugar del ácido 4-amino-4'-oxibenzol-3'-carboxílico el colorante monoazóico ácido 1-amino-4-oxibenzol-3-carboxílico \longrightarrow 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol.

Ejemplo 7.

15. Se diazota 23,3 partes de ácido 1-amino-2-oxi-5-sulfo-3-benzóico, reuniéndolas con 14,3 partes de 1-aminonaftalina, se continúa diazotando el colorante aminoazóico, y se copula el compuesto diazóico con una solución clorhídrica de 15,3 partes de 1-amino-2,5-dimetoxibenzol, en presencia de 20 partes de acetato sódico. Por la mañana siguiente, se precipita el colorante aminodisazoico de solución alcalina, se separa por filtración, se diluye en agua tibia y se vierte después de 20. mezclado con 7 partes de nitrito sódico a 5° en ácido clorhídrico diluido en exceso. Después de unas cuantas horas, queda terminada la diazotación. Se copula con 39 partes de una solución alcalina por adición de sosa de colorante monoazóico, que es obtenida por copulación de ácido 1-aminobenzol-2,4-25. -dicarboxílico con ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, en solución ácida. El colorante tetraquisazóico, segregado del modo usual, forma un polvo oscuro, el cual se diluye en agua con color azul y en ácido sulfúrico concentrado con color azul grisáceo. Tinte algodón y celulosa regenerada entintes gris 30. azulados, que al ser tratados con sulfato de cobre en el baño



169458

tintóreo o en el cobreado ulterior según procedimientos conocidos, son mejorados esencialmente respecto de las resistencias, sin que se altere notablemente el matiz.

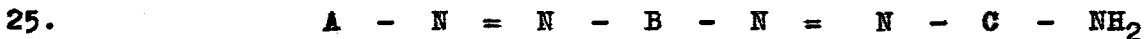
- 5. Si se emplea en lugar del colorante monoazóico, obtenido por copulación ácida a base de ácido 1-aminobenzol-2,4-dicarbónico diazotado y ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, un colorante a base de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y ácido 1-aminobenzol-2,5-dicarboxílico, o ácido 1-amino-4-sulfo-2-benzoico, u otro de los colorantes monoazóicos mencionados en el Ejemplo 1, se obtiene resultados finales con propiedades similares.

- 10. Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

N O T A

- 15. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente de invención suiza nº 91259, depositada el 4 de abril de 1944, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazóicos metalizables, caracterizado porque se reúnen colorantes aminodisazóicos diazotados de la fórmula general





3 ABR

169458

en la cual significan

A un radical de benzol, en el cual un grupo hidroxílico y un grupo carboxílico ocupan la posición-o, uno respecto al otro, y

5. B y C radicales de las series de los benzoles o de las naftalinas,

con colorantes monoazoicos que son obtenidos por copulación ácida de compuestos o-carboxidiazóicos de la serie de los benzoles que pueden ser substituídos a voluntad, con ácido 2-amino-5-cinaftalina-7-sulfónico.

10.

2ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazoicos metalizables.

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

15.

Madrid, a 3 de Abril de 1945.

J.R. GEIGY A.-G.

p.a.