

20



169615

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

169615

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

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se ha encontrado que se obtienen valiosos colorantes poliazoicos cobreables, si se reúne 4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetraalcoxi-difenilureas tetrazotadas, cuyos grupos alcoxi también pueden estar substituidos, en orden cualquiera, con
5. 1 mol de ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico y 1 mol de cualquier componente de colorantes usuales para la preparación de colorantes azoicos cupríferos, el cual contiene un grupo hidroxílico copulando en posición-o respecto a un grupo OH, y que igualmente puede ser idéntico con el primero y con-
 10. tener, en caso dado, grupos azoicos. La sucesión de copulación se determina de acuerdo con la energía de copulación de los componentes. La segunda reacción de copulación puede ser acelerada por adición de piridina. Como componentes de copulación según la definición anterior se pueden emplear, además de ácido
 15. 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico, verbigracia, los si-



169615

- güentes compuestos que contienen grupos hidroxílicos, si bien la siguiente enumeración no implica ninguna limitación: ácido 1-oxinaftalina-4-sulfónico, ácido 1-oxinaftalina-5-sulfónico, ácido 1-oxi-4-metilnaftalina-8-sulfónico, 2-oxinaftalina, ácido 2-oxinaftalina-4-sulfónico, ácido 2-oxinaftalina-6-sulfónico, ácido 2-oxinaftalina-7-sulfónico, ácido 2-oxinaftalina-8-sulfónico, ácido 2-oxinaftalina-3,6-disulfónico, ácido 1,8-dioxinaftalina-3,6-disulfónico, ácido 1-oxinaftalina-4-metilcetona-8-sulfónico, ácido 1-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2-sulfónico, ácido 1-amino-8-oxinaftalina-4-sulfónico, ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico, ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico, ácido 1-fenilamino-8-oxinaftalina-4-sulfónico, ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, ácido 2-amino-6-oxinaftalina-8-sulfónico, ácido 2-amino-8-oxinaftalina-6-sulfónico, ácido 2-benzoilamino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, ácido 2-(4'-aminobenzoilamino)-6-oxinaftalina-8-sulfónico, ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, ácido 2-(4'-oxi-4'-carboxifenilamino)-5-oxinaftalina-7-sulfónico, ácido 1,3-dioxibenzol, 2'-carboxifenil-1,1'-azo-2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, ácido 4'-oxi-5'-carboxifenil-1,1'-azo-2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, ácido 4'-nitro-6'-carboxifenil-1,1'-azo-2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, ácido 4'-nitro-6'-carboxifenil-1',2-azo-1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico, ácido 2'-clorofenil-1',2-azo-1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico, ácido 2'-carboxifenil-1',2-azo-1-amino-8-oxinaftalina-4-sulfónico, ácido 3'-cloro-6'-carboxifenil-1',2-azo-1-amino-8-oxinaftalina-4,6-disulfónico, ácido 2,4,4'-trioxi-3'-carboxiazobenzol, 2,2',4-trioxiazobenzol-5'-sulfónico etc. Las ureas 4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetraalcoxidifenílicas empleadas como componentes diazoicos según la definición, son obteni-



das formándose las ureas respectivas por reunión de 4-nitro-2,5-dialcoxi-1-aminobenzol, o respectivamente, de benzoles 4-acilamínicos ó 4-sulfamino-2,5-dialcoxi-1-amínicos con fosgeno, convirtiendo mediante reducción o saponificación las ureas 4,4'-dinitro-, o respectivamente 4,4'-diarilamino-, ó 4,4'-disulfamino-, en las 4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetraalcoxi-difenilureas.

- 5.
- Los colorantes simétricamente constituidos también pueden ser preparados por fosgenación de los correspondientes ácidos 4'-amino-2',5'-dialcoxifenil-1',7-azo-1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónicos. Estos colorantes aminoazoicos mismos son obtenidos de la manera conocida, si se reune, verbigracia, 1 mol de un 4-nitro-2,5-dialcoxibenzoldiazotado con 1 mol de ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico, reduciendo el colorante nitroazoico obtenido, o empleándose como componente diazótico 4-acilamino-2,5-dialcoxi-1-diazobenzoles y convirtiendo por saponificación los colorantes acilaminoazoicos obtenidos en los colorantes aminoazoicos.
- 10.
- 15.

- Los nuevos colorantes se combinan con las fibras celulósicas naturales y regeneradas en tintes azules puros. Se obtienen teñidos con resistencias a humedad y luz mejoradas, si se somete los nuevos colorantes a un tratamiento posterior sobre la fibra con medios que desprendan cobre. El cobreado puede efectuarse del modo conocido, verbigracia, con sulfato de cobre en baño neutral o ligeramente acético.
- 20.
- 25.

- Pero también se puede convertir los colorantes en sustancia con medios que desprenden cobre en los compuestos de complejo cúprico. Esto se puede lograr según procedimientos conocidos en medio ácido, neutral o alcalino, con sales, hidróxidos u óxidos del cobre, también mediante adiciones apropiadas,
- 30.

169615



como acetato alcalino, en presencia o ausencia de disolventes o dispersantes orgánicos, como alcohol, glicerina o piridina, bajo presión ordinaria o aumentada.

5. Finalmente se puede cobrear los nuevos colorantes de manera que se somete el colorante libre de metal, dos veces cobrable, primero a un tratamiento con solamente 1 mol de un medio que desprende cobre, aplicando el compuesto incompletamente cobreado a la fibra celulósica y tratando este teñido ulteriormente con un medio que desprende cobre.

10. Ejemplo 1

15. 36,2 partes de 4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetrametoxidifenilurea son tetrazotadas en solución clorhídrica con 13,8 partes de nitrito sódico, el ácido mineral sobrante es neutralizado con sosa y reunido en presencia de 15 partes de bicarbonato sódico con una solución neutral de 31,9 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico. Después de formado el producto intermedio, se hace afluir luego una solución acuosa de 22,4 partes de ácido 2-oxinaftalina-6-sulfónico, 20 partes de sosa y 150 partes de piridina, terminándose la copulación mediante
20. agitación de varias horas a temperatura ambiente. El colorante es precipitado con sal común, filtrado y secado. El colorante nuevo, un polvo oscuro, bronceante, se diluye en el agua con un color azul, en ácido sulfúrico concentrado con un color azul que tira al verde y tiñe las fibras celulósicas en claros tintes
25. azules. Por tratamiento posterior con sales de cobre, se mejoran notablemente las resistencias a humedad y luz.

30. El caracter del colorante queda igual, si se emplea en lugar de la 4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetrametoxidifenilurea, verbigracia, la 4,4'-diamino-2,2'-dimetoxi-5,5'-di-(oxi-etoxi)-difenilurea.



169615

Ejemplo 2

El producto intermedio, obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1, de 36,2 partes de 4,4'-diamino-2,2'-5,5'-tetrametoxidifenilurea y 31,9 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico, es mezclado con una solución acuosa de 11 partes de 1,3-dioxibenzol, 20 partes de sosa y 150 partes de piridina, llevándose a término la copulación por agitación de varias horas a temperatura ambiente. El colorante es precipitado mediante sal común, filtrado y secado. Es un polvo oscuro, se diluye en agua y ácido sulfúrico concentrado con un color azul y tiñe las fibras celulósicas en matices azules que tiran al rojo. Por tratamiento ulterior con sal cúprica se mejora la resistencia a humedad y luz.

Ejemplo 3.

36,2 partes de 4,4'-diamino-2,2'-5,5'-tetrametoxidifenilurea son tetrazotadas, añadiéndose acto seguido la solución de la sal tetrazoica a 0-2º a una solución de 63,8 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico en 300 partes de agua y en presencia de 150 partes de piridina y 15 partes de amoníaco. Una vez terminada la copulación por agitación de varias horas a temperatura ambiente, se precipita el colorante a 40º con sal común, se separa por filtración y se seca.

El mismo colorante puede ser constituido también en urea simétrica por tratamiento con fosgeno del colorante aminoazoico, obtenido de 4-acetilamino-2,5-dimetoxi-1-aminobenzoldiazotado, por copulación con ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico, y saponificándose acto seguido el colorante acetilaminoazoico. El nuevo colorante disazoico, un polvo oscuro bronceante, se diluye en el agua con un color azul, en ácido sulfúrico concentrado con un color azul que tira al verde, y tiñe las fi-

169615



- bras celulósicas en matices azules muy puros. Por tratamiento posterior con sales cúpricas se mejoran notablemente las resistencias a humedad y luz. Por el cobreado del nuevo colorante en substancia se obtiene un compuesto de complejo cúprico muy resistente a la luz. Se prepara añadiéndose a una solución acuosa de 20,44 partes del colorante obtenido según los métodos arriba mencionados, 10 partes de sulfato de cobre cristalizado, diluidas en 60 partes de agua, y llevándose a término el cobreado agitándose y poniéndose a hervir al reflujo durante varias horas. El compuesto de complejo cúprico es precipitado con sal común, separado por absorción y secado. Constituye un polvo oscuro bronceante y se diluye en agua con color azul, en ácido sulfúrico concentrado con un color azul que tira al verde, y tiñe las fibras celulósicas en tintes azules puros.

15.

Ejemplo 4

- 36,2 partes de 4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetrametoxidifenilurea son tetrazotadas y copuladas hemilateralmente en presencia de bicarbonato con 38,4 partes del colorante monoazoico, obtenido por copulación ácida de ácido 2-aminobenzoico diazotado con ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico. Acto seguido se hace afluir al compuesto intermedio una solución acuosa de 31,9 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico, 20 partes de sosa y 150 partes de piridina. Después de haber quedado terminada la copulación mediante agitación de varias horas a temperatura ambiente, se precipita el colorante a 40° con sal común, se separa por filtración y se seca. El nuevo colorante trisazoico, un polvo oscuro bronceante, se diluye en agua con color azul, en ácido sulfúrico concentrado con un azul que tira al verde, y tiñe algodón y fibras de celulosa regenerada en matices azul marino. Por tratamiento posterior con

169615

20



sales de cobre se mejoran las resistencias a humedad y luz.

Cuadro

4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetraalcoxi-difenil-ureas.	Primer componente de copulación.	Segundo componente de copulación.	Matiz del teñido cobreado posteriormente.
4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetrametoxi-difenil-ure	Acido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico	Acido 1-amino-8-oxinaftalina-4-sulfónico	Azul
"	"	ácido 2-(4'-oxi-3'-carboxifenil-amino)-5-oxinaftalina-7-sulfónico	"
"	"	ácido 2-benzoil-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico	"
"	"	ácido 2-amino-4-clorobenzoico	"
"	"	ácido → ácido 1-amino-8-oxinaftalina-4,6-disulfónico	"
"	ácido 2-amino-ácido benzoico →	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico	"
"	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-4-sulfónico	ácido 5-nitro-2-amino benzoico	Azul mari-
"	"	ácido → ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico.	no.
4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetraetoxi-difenil-urea.	"	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico	Azul
"	"	2-oxinaftalina	"
"	ácido 1-fenil-amino-8-oxinaftalina-4-sulfónico	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico	"

169615

20



4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetraalcoxi-difenilureas.	Primer componente de copulación.	Segundo componente de copulación.	Matiz del teñido cobreado posteriormente.
4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetraetoxi-difenilurea	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2-sulfónico	Azul
"	ácido 5-nitro-2-aminobenzoico	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico	Azul marino.
"	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico	2-cloro-1-aminobenzol	"
"	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico	"
"	"	ácido 1-oxinaftalina-4-metilcetona-8-sulfónico	Azul
"	"	ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalina-7-sulfónico	"
4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetrametoxi-difenilurea	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico	ácido 1-oxinaftalina-4-sulfónico	Azul marino
"	"	ácido 2-oxinaftalina-4-sulfónico	"
"	"	ácido 1-oxinaftalina-5-sulfónico	"
"	ácido 1,8-dioxinaftalina-3,6-disulfónico	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico	Azul
"	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico	ácido 2-oxinaftalina-3-carboxílico	"
"	"	2,4,4'-trioxi-3'-carboxiazobenzol	Azul que tira al rojo
"	"	ácido 2,2',4-trioxiazobenzol-5'-sulfónico	"



169615

4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetraalcoxi-difenilureas.	Primer componente de copulación.	Segundo componente de copulación.	Matiz del tido cobreado posteriormente.
4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetraetoxi-difenilurea	ácido 5-amino-2-oxibenzoico ácido ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico	azul marino
4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetrametoxi-difenilurea	ácido 1-acetil-amino-8-oxinaftalina-4-sulfónico	"	azul
"	ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico	ácido 2-(4'-aminobenzoil-amino)-6-oxinaftalina-8-sulfónico	"
"	"	ácido 2-amino-8-oxinaftalina-6-sulfónico	"
"	"	ácido 1-oxi-4-metilnaftalina-8-sulfónico	"

169615

204



5. 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.

NOTA

10. Hecha la descripción del presente invento, se declara como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, haciéndose constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente de invención nº 91.840, depositada en Suiza, el 21 de Abril de 1944:

15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazocicos cobreables, caracterizado esencialmente porque se reune 4,4'-diamino-2,2',5,5'-tetraalcoxidifenilureas tetrazotadas, cuyos grupos alcoxi también pueden estar substituidos, en cualquier sucesión con 1 mol de ácido -
20. 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico y 1 mol de un componente cualquiera de colorantes usuales para la preparación de colorantes azocicos cupríferos, que contiene un grupo hidroxílico, copulando en posición-o respecto a un grupo OH, y que igualmente puede ser idéntico con el primero y contener, en caso dado, grupos azocicos.

25. 2ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazocicos cobreables, en el que se convierte ácidos 4'-amino-2',5'-dialcoxifenil-1',7-azo-1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónicos mediante fosgeno en los colorantes disazocicos simétricos

169615 20 AB



camente constituidos.

3^a.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazocicos cobreables.

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

Madrid, a 20 de Abril de 1945.

J.R.GEIGY A.-G.

p.a.