

171886



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

171886

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS",  
a favor de la razón social suiza CIBA Sociéte Anonyme, domi-  
ciliada en Basilea (Suiza).-

- . -

## MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se pueden preparar nuevos y valio-  
sos colorantes azoicos, si se copula colorantes monoazoicos  
diazotados de la fórmula



- en la cual R significa un radical aromático de la serie de  
los benzoles o de las naftalinas, el cual está substituído por  
10. un grupo hidroxilo, y en posición-orto respecto al mismo por  
un grupo carboxilo, con ácidos 5-oxinaftalina-7-sulfónicos que  
contienen en posición-2 un substituyente nitrogenado, con nitró-  
geno directamente engarzado al átomo-2 de carbono, y en caso  
15. dado, diazotando ulteriormente los colorantes obtenidos de este  
modo, y uniéndolos con otros componentes de copulación más, o

171886



asociándolos con otros compuestos diazoicos, o transformándolos con medios de acilación, o respectivamente con compuestos heterocíclicos de la índole del cloruro de cianuro.

5. Como colorantes monoazoicos de la fórmula general arriba indicada, entran en consideración, vg., el ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarboxílico, el ácido 4-amino-4'-oxi-5'-metil-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarboxílico, el ácido 4-amino-4'-oxi-6'-metil-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarboxílico, el ácido 4-amino-4'-oxi-5'-metoxi-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarboxílico, el
10. ácido 4-aminobenzol-1,1'-azonaftalina-4'-oxi-3,3'-dicarboxílico, así como otros productos de sustitución de estas combinaciones, vg., aquellos que pueden ser obtenidos por sulfonación o nitración.

15. Los ácidos 5-oxinaftalina-7-sulfónicos a emplear, según el presente procedimiento, como componentes de copulación, pueden presentar o acusar como substituyentes nitrogenados en posición-2, vg., un grupo azo, un grupo amino libre, o, de preferencia, substituído. Los ácidos 5-oxinaftalina-7-sulfónicos mencionados, aparte de estos substituyentes en posición-2,
20. pueden ser aún ulteriormente substituídos, vg., por otro grupo de ácido sulfónico o un grupo azo, vg., en posición-1.

- Como componentes de copulación han de ser mencionados, vg.: ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, ácido 2-amino-5-oxinaftalina-1,7-disulfónico; además, productos substitutivos de N de estos ácidos, -acidílicos, -arílicos y otros, como
25. vg., el ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalina-4',7-disulfónico, el ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalina-7-ácido sulfónico-4'-carboxílico, el ácido 2,2'-dinaftilamina-5,5'-dioxi-7,7'-disulfónico, el ácido 2,2'-dinaftiletildiamina-5,5'-dioxi-7,7'-disulfónico,
30. el ácido 2-(3'- ó respectivamente -4'-amino)-benzoilamino-5-

171886



5. -oxinaftalina-7-sulfónico, el ácido 2,2'-dinaftilurea-5,5'-  
-díoxi-7,7'-disulfónico; además, los productos de condensación  
secundarios y ternarios de 1 mol de los ácidos aminooxinaftali-  
nasulfónico, cuyo grupo amino es primario, 1 mol de cloruro de  
cianuro, y 1 mol, o respectivamente en caso dado, 2 moles de  
aminas iguales o distintas, primarias o secundarias, como  
metilamina, dimetilamina, aminobenzol, 1-amino-4-metilbenzol,  
monometilaminobenzol, ácido 1-aminobenzol-4-sulfónico, ácido  
1-amino-4-oxibenzol-3-carboxílico, 1-aminonaftalina, aminooxi-  
naftalinas, y sus ácidos sulfónicos, ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-  
10. -azobenzol-3'-carboxílico, etc.

- Además de los componentes de copulación ya indicados  
para el presente procedimiento, entran igualmente en cuenta  
aquéllos que contienen grupos azo directamente asociados a la  
molécula de naftalina. Estos pueden ser obtenidos, vg., por  
15. copulación ácida de cualesquiera compuestos diazoicos con un  
ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico apto para la copula-  
ción en posición-1, o por copulación de un ácido 2-amino-5-  
-oxinaftalina-7-sulfónico diazotado con un componente de copula-  
20. ción cualquiera, dado el caso bajo substitución intermediaria  
del grupo hidroxilo en posición-5. En el primer caso, pueden  
ser empleados con ventaja, componentes que formen complejos  
metálicos, vg., asimismo los compuestos diazoicozicos indicados  
al principio, como componentes diazoicos, mientras que en el  
25. segundo caso se van originando al fin y al cabo los mismos colo-  
rantes que pueden ser obtenidos, también, por diazotado ulterior  
de los colorantes disazoicos que se van originando primariamen-  
te, y copulación con los componentes respectivos (véase más  
abajo).

30. En caso de que los colorantes obtenibles según el pre-

177886



5. sente procedimiento, vg., por copulación única, contengan un grupo amino primario, pueden ser ulteriormente diazotados los colorantes disazoicos que se vayan originando, y ser copulados con los componentes de copulación más variados. Es útil emplear aquéllos que contienen grupos que forman laca. Son compuestos de ésta índole, vg.: ácido 1-oxi-2- ó respectivamente -3-metilbenzol-6-carboxílico, la urea asimétrica de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y ácido 1-amino-4-oxibenzol-3-carboxílico, y 8-oxiquinolina.
10. Cuando los componentes empleados según el presente procedimiento, sean aptos de copulación múltiples, vg., doble, pueden obtenerse igualmente colorantes azoicos mixtos, copulándose 1 mol del derivado de la aminooxinaftalina en cualquier orden, con 1 mol de un colorante aminoazoico diazotado de la fórmula general comentada al principio, y con 1 mol de cualquier compuesto diazoico. No obstante, conviene emplear como segundos componentes de diazotación, aquéllos que poseen en posición-o respecto al grupo diazo, un grupo -OH o un grupo carboxílico.
15. Finalmente, pueden ser trados los colorantes azoicos obtenidos -asimismo en el supuesto que contengan un grupo amino primario- con medios de acilación, como vg., anhídrido acético, cloruro de acetilo, cloruro de cloracetilo, cloruro de benzoilo, cloruro de 4-clorobenzoilo, cloruro de 4-metoxi-1-benzoilo, fosgeno, además con combinaciones heterocíclicas conteniendo 2 ó 3 átomos halógenos móviles, como cloruro de cianuro,
20. 1-fenil-3,5-diclorotriacina, 2,4,6-tribromopiridina, 2,4-dicloroquinazolina, etc., pudiendo ser transformados átomos halógenos aún remanentes antes o después de efectuada la transformación, con otras aminas primarias o secundarias, como aminobenzol,
25. metilaminobenzol, ácido 1-aminobenzol-4-sulfónico, ácido
- 30.

177886



1 amino-4-oxibenzol-3-carboxílico, ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-  
-azobenzol-3'-dicarboxílico.

Finalmente, se puede combinar estos diferentes trata-  
mientos.

5. Se desprende de los anteriormente expuesto, que el pre-  
sente procedimiento puede conducir a un número extraordina-  
riamente grande de nuevos colorantes.

Los colorantes así obtenidos, son aptos para la forma-  
ción de compuestos metálicos complejos, pudiendo ser tratados  
10. de modo conocido en substancia, en el baño tintóreo, o sobre la  
fibra con compuestos metálicos. El tratamiento metálico en  
substancia, puede efectuarse también simultáneamente con la co-  
pulación. El tratamiento metálico sobre la fibra, puede efec-  
tuarse por tratamiento ulterior de las coloraciones, mediante  
15. sales metálicas; el tratamiento metálico puede realizarse,

asimismo, simultáneamente con el teñido; el teñido y tratamien-  
to metálico, también pueden llevarse a cabo sucesivamente en  
una fase de trabajo. Como metales, o respectivamente, medios  
que ceden metales, principalmente entran en consideración com-  
puestos de cobre; aparte de éstos, también han de tenerse en  
20. cuenta compuestos de otros metales, como cromo, cobalto, níquel,  
hierro, manganeso, etc. Si se emplea como medio que desprende  
metal el cobre, puede tener lugar la producción de los compues-  
tos complejos en substancia, por tratamiento de los colorantes  
25. con sales de cobre en medios ácido, neutro o alcalino, vg.,  
por medio de sulfato de cobre o sulfato de tetramina cúprica.

El tratamiento metálico sobre la fibra puede ser realizado igual-  
mente, en medio ácido, vg., por tratamiento ulterior de las  
coloraciones con sulfato de cobre. El tratamiento metálico tam-  
30. bién puede ser combinado en una fase de trabajo con el teñido.

171886



En este caso, conviene tratar posteriormente con soluciones cúpricas neutras hasta alcalinas, vg., con una disolución de sulfato de cobre y ácido tártrico, neutralizada con álcalis.

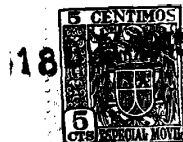
5. Los colorantes libres de metal, o conteniendo metal en combinación compleja, obtenidos según el presente procedimiento, pueden emplearse de modo conocido para teñir y estampar los materiales más variados, especialmente fibras celulósicas, como algodón, seda artificial y lana celulósica de celulosa regenerada.

10. Los siguientes Ejemplos dan una mayor comprensión de la presente invención, aunque los mismos no limitan el alcance de la patente.

EJEMPLO 1.-

15. Se diluyen 30,1 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarboxílico con 27 partes de lejía de sosa, al 30 %, en 200 partes de agua, y se adicionan 7 partes de nitrito sódico. La disolución clara es vertida en una mezcla de hielo, 100 partes de ácido sulfúrico al 20 % y 30 partes de ácido naftalinasulfónico, debiendo mantenerse la temperatura de 10-15<sup>o</sup>. Se agita durante una hora y se vierte la papilla diazoica en una solución enfriada de 16,1 partes de ácido 2,2'-dinaftilamina-5,5'-dioxi-7,7'-disulfónico en 200 partes de agua. A ésto se añade en el decurso de 2 horas, a gotas, 450 partes de lejía de sosa, al 10 %, agitando aún durante 25. 2 horas más y separando el colorante precipitado por filtración: secándose a 100<sup>o</sup>. Resulta un polvo negro, que se diluye en agua, con un color violeta; en lejía de sosa diluída, con un color azulrojizo; y en ácido sulfúrico concentrado, con un color azulverdoso. Su coloración tratada posteriormente con 30. cobre, sobre algodón, es un azul que tira al verde.

171886



5. Se obtienen colorantes similares, si se emplea como componente de diazotación ácido 4-amino-4'-oxi-5'-metil-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarboxílico, o respectivamente, ácido 4-amino-4'-oxi-6'-metil-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarboxílico, o respectivamente, ácido 4-amino-2'-oxi-5'-metil-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarboxílico.

10. Los colorantes anteriores representan productos simétricos. Se puede preparar, asimismo, productos asimétricos, si se copula el ácido 2,2'-dinaftilamina-5,5'-dioxi-7,7'-disulfónico, primero con 1 mol de un colorante azoico diazotado de la fórmula general dilucidada al principio de la descripción, uniéndolo acto seguido con 1 mol de un o-aminofenol mononuclear, o con un ácido o-aminocarboxílico. Tales o-aminofenoles, o respectivamente, ácidos o-aminocarboxílicos mononucleares, son, vg.; el 15. 1-oxi-2-aminobenzol, el 1-oxi-4-cloro-2-aminobenzol, el 1-oxi-4- o respectivamente -5-nitro-2-aminobenzol, ácidos sulfónicos o respectivamente sulfonamidas de estas combinaciones, el ácido 1-aminobenzol-2-carboxílico, el ácido 1-amino-4-acetilaminobenzol-2-carboxílico, etc.

20. EJEMPLO 2.-

25. Se diazota 30,1 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarboxílico con arreglo a los datos facilitados en el Ejemplo 1, y se vierte la papill diazoica en una solución enfriada de 24 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y 40 partes de carbonato sódico. Después de efectuada la copulación, se precipita el colorante aminoazoico por adición de sal común. Se lo filtra, diluye en 300 partes de agua, se añaden 7 partes de nitrito sódico y se vierte en una mezcla de 62 partes de ácido clorhídrico, al 30 %, y 200 partes de hielo. Se agita durante 2 horas, a 5-10°, virtiendo la papi- 30.

171886



5. lla diazoica en una suspensión enfriada de 15 partes de 8-oxi-quinolina en 300 partes de disolución de carbonato sódico, al 20 %. Después de realizada la copulación, se filtra el colorante, y luego se seca. Resulta un polvo negro, que se diluye en agua con un color violeta; en lejía de sosa diluída con un color azulrojizo, y en ácido sulfúrico concentrado con un color azul. Su coloración en algodón, tratada posteriormente con cobre, es azul marino.

EJEMPLO 3.-

10. Se diluyen 30,1 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarboxílico, con 27 partes de lejía de sosa, al 30 %, en 200 partes de agua, añadiendo 7 partes de nitrito sódico. Esta solución es vertida en una mezcla de 200 partes de hielo, y 50 partes de ácido clorhídrico al 30 %. Se agita durante 2 horas a 5-10°. Luego se vierte la papilla diazoica en una solución enfriada de 39,5 partes de ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalina-4',7-disulfónico y 50 partes de carbonato sódico, en 250 partes de agua. Después de efectuada la copulación, se separa el colorante mediante sal, filtrándolo. Seguidamente se diluye en 1000 partes de agua y una poca cantidad de solución de amoníaco, a 80°, vertiéndose una solución de 55 partes de sulfato de sobre cristalizado en 350 partes de agua y 160 partes de solución amoniacal saturada en esta solución. Se calienta durante una hora, a 80°, separando el colorante cuproso por precipitación, mediante adición de sal común. Se filtra y seca. Resulta un polvo negro, que se diluye en agua o lejía de sosa diluída con color violeta, y en ácido sulfúrico concentrado con color azul. De un baño tintóreo conteniendo sulfato sódico, el algodón queda teñido en matices violeta azulados.

171886



EJEMPLO 4.

5. Se diluyen 30,1 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarboxílico, en 200 partes de agua y 40 partes de lejía de sosa, al 30 %, adicionando 7 partes de nitrito sódico y virtiendo el conjunto en una mezcla, enfriada a 5-10°, de 60 partes de ácido clorhídrico, al 30 %, y 200 partes de hielo. Se agita la papilla diazoica durante 2 horas.

10. Se prepara aparte la siguiente solución: se diluyen 23,9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico en 100 partes de agua y 13,5 partes de lejía de sosa, al 30 %, virtiendo esta solución dentro de unos 20 minutos en una suspensión de 18,4 partes de cloruro de cianuro en agua de hielo, a 5-10°. Se agita durante 2 horas a esta temperatura, añadiendo simultáneamente, a gotas, 53 partes de solución de sosa al 10 %. Seguidamente se adiciona una disolución de 27,9 partes de la sal sódica del ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3'-carboxílico, en 100 partes de agua que está a 60°, agitando durante 4 horas a 30-40°, neutralizando simultáneamente el ácido clorhídrico que se va formando mediante 50 partes de solución de sosa al 10 %. Luego se agregan 18 partes de anilina, calentando durante una hora a 90-95°, y se introduce espolvoreando 15 partes de sosa calc. El producto de condensación ternario es separado mediante sal común, y filtrado. Se diluye en 300 partes de agua, y 30 partes de sosa calc., enfriando con poco hielo a 5°.

A esta solución se añade la papilla diazoica anteriormente preparada, y se copula. El colorante obtenido es separado mediante precipitación con sal común, filtrado y secado.

30. Resulta un polvo oscuro, que se diluye en agua con un color rojo anaranjado; en lejía de sosa diluída con un color

171886



marrón rojizo, y en ácido sulfúrico conc. con un color verde. Su coloración sobre algodón, tratada posteriormente con cobre, es pardo oliva.

EJEMPLO 5.

5. Se diluyen 30,1 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarboxílico, con 27 partes de lejía de sosa al 30 %, en 200 partes de agua, añadiendo 7 partes de nitrito sódico. Esta solución es vertida en una mezcla de 50 partes de ácido clorhídrico, al 30 %, y 50 partes de hielo, y se agita durante 3 horas a temperatura ambiente. Luego se vierte la papilla diazoica en una disolución de 39,3 partes de ácido 2-amino-5-/p'-toluolsulfo/-oxinaftalina-7-sulfónico en 150 partes de agua, 14 partes de lejía de sosa al 30 % y 50 partes de hielo. Seguidamente se adiciona, vertiendo, la suficiente solución de acetato sódico en agua, hasta que haya desaparecido la reacción ácida en papel del Congo, añadiendo un cuarto del volumen de piridina, agitándose durante unas cuantas horas, hasta que queda terminada la copulación. El colorante disazoico es precipitado con ácido clorhídrico, filtrado por aspiración y amasado para la saponificación durante una hora con 200 partes de lejía de sosa, al 10 %, a 90-95°. Luego se lo vuelve a precipitar, por acidificación, mediante ácido clorhídrico. Para su purificación, es diluido mediante carbonato de sodio en agua, y separado por precipitación con sal común. Se diluyen 55,1 partes de este colorante en 250 partes de agua, añadiendo 30 partes de carbonato sódico y 200 partes de piridina, y se enfría a 0°. Se vierte a esto una papilla diazoica, obtenida de la manera antes descrita, a base de 30,1 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarboxílico, y se agita durante un par de horas. Seguidamente se expulsa la piri-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

7 / 1886



dina mediante vapor de agua, precipitándose el colorante tetraquisazoico con sal común. Se filtra y seca.

Resulta un polvo negro, que es soluble en agua, lejía de sosa o ácido sulfúrico concentrado, dando un color violeta.

5. Su coloración sobre viscosa, tratada ulteriormente con cobre, es de un negro intenso.

EJEMPLO 6.

En un baño tintóreo que contiene 3000 partes de agua, 1,5 partes del colorante preparado con arreglo al Ejemplo 1,

10. párrafo 1º, así como 2 partes de carbonato sódico anhidro, se introducen, a 40-50°, 100 partes de algodón, se calienta el

baño durante media hora a 90-95°, añadiendo 30 partes de sulfato sódico cristalizado, y se tiñe a esta temperatura durante

15. 3/4 de hora. Seguidamente se adiciona al baño tintóreo una disolución neutralizada con lejía de sosa, de 2 partes de sulfato

de cobre cristalizado y 2,5 partes de ácido tártrico, en 100 partes de agua, y se trata el algodón durante media hora

a aproximadamente 95°. Después se lava y seca como de costumbre. El algodón queda teñido en matices azules estables.

20. Se obtiene matices similares, tiñendo el colorante azoico del modo acostumbrado para colorantes directos y tratándose

posteriormente la coloración obtenida luego con una solución de sulfato de cobre.

EJEMPLO 7.

25. Se prepara un baño tintóreo con 1 % (calculado sobre el peso del algodón) del colorante del Ejemplo 3, y un 2 % de carbonato sódico. Se introduce el algodón, a 60°, haciendo

subir la temperatura a 90°, y después de un cuarto de hora se adiciona un 30 % de sulfato sódico, continuando tiñendo a esta

30. temperatura durante media hora. El algodón queda teñido de un

violeta, insensible a la luz.



171886

EJEMPLO 8.

Se tiñe de la manera acostumbrada para seda artificial de viscosa, con 1 % del colorante del Ejemplo 3.

Se obtienen igualmente matices violeta insensibles a la acción de la luz.

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.

10.

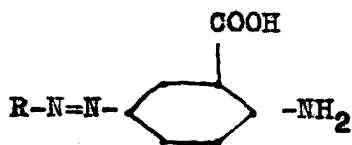
N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente N° 98.887, depositada en Suiza el 19 de Diciembre de 1944, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

15.

1ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos, caracterizado esencialmente por el hecho de copularse colorantes monoazoicos diazotados de la fórmula

20.



en la cual R significa un radical aromático de la serie de los benzoles o de las naftalinas, el cual está substituído por un grupo hidroxilo, y en posición-orto respecto al mismo por un grupo carboxílico, con ácidos 5-oxinaftalina-7-sulfónicos que

25.

777886



en posición-2 contienen un substituyente nitrogenado con nitrógeno directamente engarzado al átomo-2 de carbono y, dado el caso, diazotando ulteriormente los colorantes así obtenidos y uniéndolos con otros componentes de copulación más, o

5. asociándolos con otros compuestos diazoicos más, o transformándolos con medios de acilación, o respectivamente, con compuestos heterocíclicos de la índole del cloruro de cianuro, pudiendo en este último caso seguir aún otras transformaciones más.

10. 2ª.- Procedimiento según la anterior reivindicación, caracterizado porque en el desarrollo ulterior de este procedimiento, se trata posteriormente los colorantes obtenidos en substancia, en baño tintóreo, o sobre la fibra con medios que ceden metales.

15. 3ª.- Procedimiento según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque los colorantes obtenidos son de aplicación en el teñido y estampado de materiales.

4ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos.

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

Madrid, a 18 de Diciembre de 1945.

CIBA, Société Anonyme.

p.a.