

174414



174414

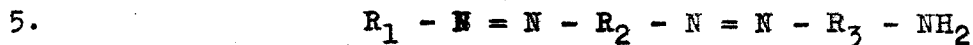
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

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

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se pueden obtener valiosos
colorantes poliazoicos, por tratamiento de colorantes aminoazoi-
cos con fosgeno, si se escoge como a lo menos un colorante
aminoazoico, de la fórmula general



en la cual significan

R₁ el radical de un ácido oxibenzol-o-carboxílico libre de
grupos de ácido sulfónico,

R₂ un radical de la serie de los benzoles que tenga un
10. grupo ácidosulfónico, y

R₃ -NH₂ el radical de una amina de la serie de los benzoles
que copula en posición-p respecto al grupo amino.

Los colorantes aminodisazoicos de la fórmula anterior,
sometidos al tratamiento con fosgeno, pueden prepararse del

15. modo siguiente: Un ácido 1-amino-4-nitrobenzol-sulfónico

174414



- diazotado, o un ácido monoacil-p-fenilendiamin-sulfónico, es copulado en solución alcalina con un ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico. Como ácidos 1-amino-4-nitrobenzol-sulfónicos entran en consideración, vg., ácido 1-amino-4-nitrobenzol-2-sulfónico, o ácido 1-amino-4-nitrobenzol-3-sulfónico. Como ácidos monoacil-p-fenilendiamin-sulfónicos pueden emplearse compuestos respectivos que contengan, en lugar del grupo nitro, un grupo acilamino. El componente de copulación puede consistir en el mismo ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico, o en sus productos de sustitución aptos para la copulación, como vg., el ácido 6-metil-1-oxibenzol-2-carboxílico, En los colorantes monoazoicos, así obtenidos, según el material de partida, o se reduce el grupo nitro o se saponifica el grupo acilamino, diazotándose ulteriormente el colorante aminoazoico formado, copulándolo en solución ácida con una amina de la serie de los benzoles que copule en posición-p respecto del grupo amino, como vg., 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol, 1-amino-3-metilbenzol, 1-amino-2,5-dimetoxibenzol, 1-amino-3-metoxibenzol, o anilina, resultando conveniente copular el compuesto citado en último lugar, en forma de anilina-ácido ω -metansulfónico, disociando posteriormente otra vez el grupo de ácido ω -metansulfónico.

El tratamiento con fosgeno se puede efectuar del modo conocido, vg., en medio acuoso mantenido alcalino. Aparte de colorantes simétricos, pueden asimismo obtenerse, nó simétricos, si se emplean mezclas de diferentes colorantes aminoazoi-
cos, de los cuales a lo menos uno tiene que corresponder a la fórmula arriba citada.

Los colorantes obtenidos según el presente procedimiento resultan apropiados para teñir y estampar las fibras más variadas, como la lana, seda y cuero, fibras artificiales de mate-

174414



rial animal o superpoliamidas, pero especialmente para teñir y estampar fibras celulósicas, como algodón, lino, ramio, cáñamo, así como seda artificial y lana celulósica de celulosa regenerada.

5. Se obtienen productos particularmente valiosos, si se trata los presentes colorantes en substancia, en el baño tintóreo, o particularmente sobre la fibra con medios que desprendan metal, de preferencia que cedan cobre. Este tratamiento se puede llevar a cabo según los procedimientos usuales.

10. En muchos casos da resultados especialmente valiosos el procedimiento de tintura según la patente francesa No. 809.893, de acuerdo con el cual se tiñe en uno y el mismo baño, tratándose posteriormente la coloración con vg., medios que cedan cobre. A este efecto entran en cuenta, preferente-

15. mente, aquellos medios que ceden cobre y que son estables frente a álcalis diluidos, como tartratos de cobre alcalinos complejos, y otros más (cf. igualmente la patente francesa No. 815.134). El tratamiento con medios que ceden metal puede efectuarse, asimismo, en parte en substancia, y en parte sobre la fibra (véase la patente francesa No. 839.451).

20. Los colorantes obtenidos según el presente procedimiento, si se tratan posteriormente con cobre dan preponderantemente coloraciones rojas, de buena solidez, especialmente de buenas solideces al lavado y a la luz.

25. En los ejemplos siguientes significan, donde no se observa otra cosa, las partes: partes en peso, y los porcentajes por cientos en peso. Las partes en peso, respecto de partes en volumen, tienen la proporción de $\text{gr} : \text{cm}^3$.

EJEMPLO 1.

30. 33,7 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-3'-carboxi-1,1'-

174414



5. azobenzol-2-sulfónico son diluidas, bajo adición de la cantidad de lejía de sosa necesaria para la neutralización, en 500 partes de agua caliente y mezcladas con 7 partes de nitrito de sodio. Esta solución es llevada bajo buena agitación en una mezcla de hielo y 46 partes de ácido clorhídrico, al 30 %, agitándose durante varias horas; luego se copula con una solución (ácido)clorhídrica de 14 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol, neutralizando con acetato sódico. El ácido mineral que se va poniendo libre en el decurso de la copulación, es neutralizado mediante acetato de sodio. Después de terminada la copulación, se separa por filtración ácida mineral, transformándose seguidamente el colorante en la sal sódica. Esta es diluida en 5000 partes de agua y tratada con fosgeno, a 40-50°C, bajo adición de carbonato sódico durante el tiempo suficiente, hasta que ya no se pueda comprobar ningún colorante inalterado. El colorante tetraquisazoico segregado y secado, representa un polvo marrón rojizo, que se diluye en ácido sulfúrico concentrado con un color azul, en agua con un color rojo, y que tiñe algodón, según el procedimiento de
10. tratamiento posterior con cobre en baño único o doble, en matices rojos sólidos.
- 15.
- 20.

Se obtiene un colorante semejante, si se parte de ácido 4-amino-4'-oxi-3'-carboxi-1,1'-azobenzol-3-sulfónico.

EJEMPLO 2.

25. 33,7 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-3'-carboxi-azobenzol-2-sulfónico son diluidas como sal sódica en 500 partes de agua caliente, y llevadas después de adición de 7 partes de nitrito sódico, en una mezcla de hielo y 46 partes de ácido clorhídrico al 30 %. Se hace agitar durante unas cuantas horas, neutralizando luego el ácido mineral por adición de acetato
- 30.

174414



5. sódico, y se copula con una solución, conteniendo acetato sódico, de 9,7 partes de aminobenzol que antes haya sido convertido, del modo usual mediante formaldehído y bisulfito, en el ácido ω -metansulfónico. Después de terminada la copulación, se disocia el grupo de ácido ω -metansulfónico por calentamiento con ácido clorhídrico diluído. El colorante aminodisazoico que ahora ha quedado precipitado, es separado por filtración, seguidamente diluído en 5000 partes de agua bajo adición de carbonato sódico, y a 40-50°C, tratándolo con fosgeno el tiempo suficiente hasta que ya no se puede apreciar ningún compuesto amino. La solución debe acusar siempre una reacción ligeramente alcalina. Después del enfriamiento se separa el colorante precipitado, por filtración, y se seca. El polvo colorante marrón así obtenido, se diluye en color azul en ácido sulfúrico concentrado; en agua con un color marrón anaranjado, y tiñe la fibra vegetal, según el procedimiento de tratamiento posterior con cobre, en baño único o doble, en matices de color rojo-anaranjado sólidos al lavado.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 3.

20. 33,7 partes de ácido 4-amino-4'-oxi-3'-carboxi-
-azobenzol-2-sulfónico son diluídas como sal sódica en 500 partes de agua caliente, y llevadas después de la adición de 7 partes de nitrito sódico en una mezcla de hielo y 46 partes de ácido clorhídrico al 30 %. Se hace agitar durante unas horas, bajo enfriamiento, copulando seguidamente con una solución ácidoclorhídrica de 12,9 partes de 1-amino-3-metoxibenzol, neutralizándose simultáneamente el ácido mineral por adición mineral por adición de acetato sódico. Después de terminada la copulación, se separa el colorante aminodisazoico, diluyéndolo seguidamente como sal sódica
- 25.
- 30.

174414



- en 5000 partes de agua, y tratando con fosgeno, en solución siempre débilmente alcalina a 40-50°C, tanto tiempo como sea necesario hasta la comprobación de la no existencia de ningún compuesto amino. El colorante, ahora precipitado, es separado por filtración y secado. El polvo colorante marrón así obtenido, se diluye en ácido sulfúrico concentrado, a base de un color azul; en agua con un color rojo-parduzco, y tiñe la fibra vegetal según el procedimiento de tratamiento posterior con cobre en baño único o doble, en matices rojos muy sólidos al lavado.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 4.

- 35, 1 partes de ácido 4-amino-3'-metil-4'-oxi-5'-carboxi-azobenzol-2-sulfónico son diluidas como sal sódica, en 500 partes de agua caliente, y llevadas después de la adición de 7 partes de nitrito sódico, en una mezcla de hielo y 46 partes de ácido clorhídrico al 30 %. Se hace agitar durante unas cuantas horas, bajo enfriamiento, copulando seguidamente con una solución ácidoclorhídrico de 14,4 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol. Se neutraliza el ácido mineral con acetato de sodio. Después de terminada la copulación, se separa el colorante aminodisazoico, diluyéndolo seguidamente como sal sódica en 5000 partes de agua y transformándolo por tratamiento con fosgeno, en solución ligeramente alcalina del modo usual en la urea. El colorante separado por filtración y secado, representa un polvo marrón, que se diluye en ácido sulfúrico concentrado con un color azul; en agua con un color rojo parduzco, y que tiñe la fibra vegetal según el procedimiento de tratamiento ulterior con cobre en baño único o doble, en matices de un rojo-azulado sólidos.
- 15.
- 20.
- 25.

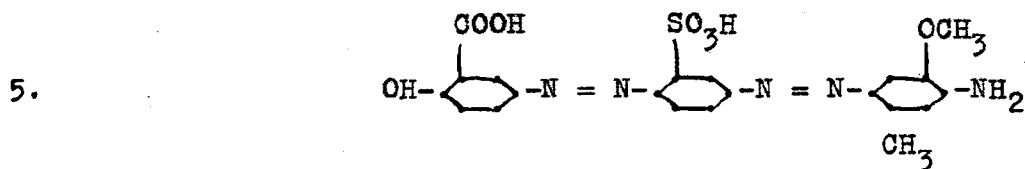
30.

174414

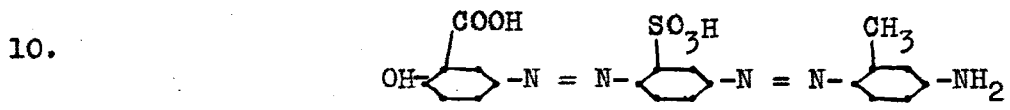


EJEMPLO 5.

5.3 partes de la sal sódica del colorante aminodisazoico descrito en el Ejemplo 1, de la fórmula



y 5 partes de la sal sódica del colorante aminodisazoico, obtenible del modo exactamente igual, de la fórmula

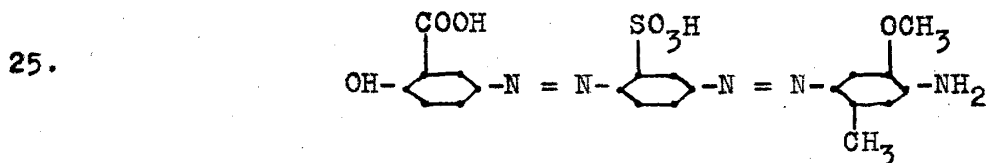


son diluidas en 1000 partes de agua y tratadas con fosgeno en solución débilmente alcalina, a 40-50°C, tanto tiempo hasta que ya no se aprecie ningún compuesto amino inalterado.

15. El colorante precipitado es separado por filtración y secado. El polvo colorante marrón así obtenido, se diluye en ácido sulfúrico concentrado con un color azul; en agua con un color rojo-parduzco, y tiñe la fibra vegetal según el procedimiento de tratamiento posterior con cobre en baño único o doble, en matices rojos sólidos al lavado.
- 20.

EJEMPLO 6.

53 partes de la sal sódica del colorante aminodisazoico descrito en el Ejemplo 1, de la fórmula



y 2,8 partes de la sal sódica de 4'-oxi-3'-carboxi-4-amino-azobenzol, son diluidas en 1000 partes de agua, y a aproximadamente 40°C, tratadas con fosgeno en solución ligeramente alcali-

30.

174414



na, hasta desaparecer los grupos amino. El colorante separado por filtración y secado, representa un polvo oscuro, que se diluye en ácido sulfúrico concentrado con un color azul-verdoso; en agua con un color marrón-anaranjado, y que tiñe la fibra vegetal según el procedimiento de tratamiento posterior con cobre en baño único o doble, en matices rojo-amarillentos, muy sólidos al lavado.

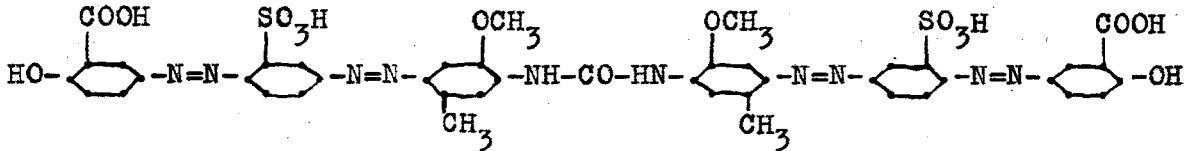
5.

EJEMPLO 7.

0,1 partes del colorante según el Ejemplo 1, de la

10.

fórmula



15.

(sal sódica), son diluidas en 200 partes de agua con adición de 0,2 partes de sosa. A 30-40°C, se introducen 10 partes de algodón, impulsando a ebullición, añadiendo 3 partes de sal de Glauber y tiñendo 3/4 de hora a 90-95°C. Seguidamente se adicionan al baño 10 partes en volumen de una solución, que se ha obtenido por dilución de 10 partes de sulfato de cobre cristalizado, 12 partes de ácido tártrico y de la cantidad de lejía de sosa necesaria para la neutralización, en 1000 partes de agua. Se sigue tiñendo aún durante aproximadamente media hora, a 90-95°C, lavando seguidamente a fondo con agua fría y saponificando a 50-75°C, en un baño que contiene por litro 5 g de jabón y 2 g de sosa.

20.

25.

Se obtiene una coloración roja, sólida al lavado y a la luz.

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.

30.-



24 JUL 1945

NOTA

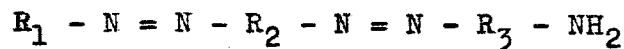
174414

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud de patente se acoge a la demanda No. 4028, presentada en Suiza en fecha 26 de Julio de 1945, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5.

1ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazóicos, por tratamiento de colorantes aminoazóicos con fosgeno, caracterizado porque se determina como a lo menos un colorante aminoazóico, de la fórmula general

10.



en la cual significan

R₁ el radical de un ácido oxibenzol-orto-carboxílico libre de grupos de ácido sulfónico,

15.

R₂ un radical que contiene un grupo ácido sulfónico de la serie de los benzoles, y

R₃ - NH₂ el radical de una amina de la serie de los benzoles, que copula en posición-para respecto al grupo amino.

20.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para el teñido y estampado se emplea un solo colorante de la fórmula indicada.

3ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazóicos.

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria



174414

descriptiva, que consta de diez hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Julio de 1946.-

CIBA Sociéte Anonyme.

p.a.