



185208

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

185208

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto del presente procedimiento es la preparación de dis- y poliazocolorantes cuprificables que, sobre las fibras celulósicas, proporcionen coloraciones de excelentes solidez.

- Los poliazocolorantes cuprificables gozan de gran popularidad, debido al sencillo método de su aplicación, su muy buena solidez a la acción de la luz, su buena solidez a la humedad a veces igualmente notable, y su baratura. Particularmente ha crecido considerablemente su importancia, desde que hace poco tiempo se ha logrado la obtención de poliazocolorantes, cuyas coloraciones celulósicas cuprificadas presentan suficientes solidez, incluso con un lavado repetido con jabón, a medida del incremento de las posibilidades de su empleo. Los colorantes que se pueden preparar conforme al presente procedimiento, presentan un complemento valioso del grupo de los poliazocolorantes cuprificables, eminentemente sólidos a la humedad y a la luz. El nuevo procedimiento permite la preparación de dis- y
- 5.
- 10.
- 15.

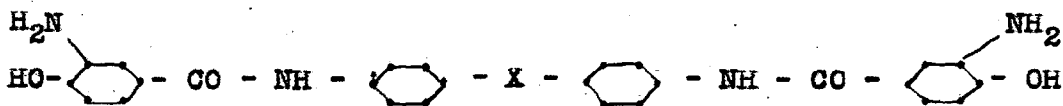


185208

poliazocolorantes cuprificables desde un rojo burdeos hasta un violeta, cuyas coloraciones celulósicas, cuprificadas posteriormente, acusan matices de una pureza notable y que satisfacen por completo las elevadas exigencias con respecto a la solidez a la humedad con repetidos lavados con jabón.

Con arreglo al procedimiento objeto de esta patente, se obtienen dis- y poliazocolorantes cuprificables valiosos, si se copula 1 mol de una diamina tetrazotada de la fórmula general

10.



en la cual significa X el engarce directo de carbono, o un eslabón de puente, bivalente, de la fórmula -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-,

15.

-CH<sub>2</sub>-, -CO-, -NH-, -NH-CO-, -NH-CO-NH-, y en la cual los anillos bencénicos pueden contener aún substituyentes no-ionidas, usuales en los azocolorantes, con 2 moles de un ácido naftolsulfónico que copula en posición-orto con respecto al grupo hidroxilo, que puede contener todavía otros substituyentes más, usuales en compo-

20.

nentes de copulación, y asimismo grupos azo. Según la elección del componente de copulación, se obtienen colorantes de un rojo burdeos al violeta, cuyas coloraciones celulósicas cuprificadas se distinguen por matices notablemente puros y de extraordinaria solidez a repetidos lavados con jabón.

25.

Las diaminas que llegan a emplearse, según el invento, se obtienen con arreglo a método conocido (véase vg. la patente alemana Nº 536.653), por ejemplo, a base del cloruro de ácido 3-nitro-4-acetoxi, o respectivamente, 3-nitro-4-carbalcoxibenzoico, y una p-diamina primaria de la serie de los difenilos, en disolventes orgánicos anhidros, convenientemente con adición de agentes

30.



185208

- fijadores de ácidos, como acetato sódico, carbonato sódico, óxido de magnesio, bases terciarias como la piridina o dimetilánilina, etc., eligiéndose al efecto el disolvente o diluyente aplicado según la solubilidad de la diamina. Durante la condensación es disociado el radical acilo que protege el grupo hidroxilo, obteniéndose por reducción de los grupos nitro, según métodos usuales, directamente el producto intermedio de la fórmula I; el radical acilo puede separarse asimismo, eventualmente, antes o después de la reducción, en el producto intermedio, o bien nó, sino en el complejo colorante, por saponificación atenuada. En lugar de los cloruros de ácido 3-nitro-4-aciloxi-benzoicos, citados en esta patente, se puede asimismo emplear el 3-nitro-4-oxi-benzoilcloruro, obtenible a base del ácido 3-nitro-4-oxibenzoico con cloruro de tionilo. Por p-diaminas de la serie de los dofenilos adecuadas para el procedimiento, se entienden: los 4,4'-diaminocompuestos del difenilo, del difenilmetano, del difenilsulfuro, del sulfóxido de difenilo, de la difenilsulfona, de la difenilcetona, de la difenilamina, de la difenilurea, además los 4-aminobenzoil-derivados del 1,4-diaminobenzol. Las disminas relacionadas pueden llevar, desde luego, en los anillos aromáticos, aún otros substiutyentes más, usuales en los azocolorantes, vg. halógeno, grupos alquilo. -alcoxi, si bien no deben contener grupos ionoides, como vg. grupos carboxi- y de ácido sulfónico.

- Los diazocomponentes particularmente favorables, de la fórmula I, para la preparación de los poliazocolorantes según el invento, son los 4,4'-di(3"-amino-4"-oxi-benzoilamino)-difetil-compuestos no sulfonados, puesto que los poliazocolorantes preparados a base de los mismos presentan una aptitud muy buena de desarrollarse sobre las fibras celulósicas, dando coloraciones cuprificadas de una eminente solidez al lavado. Especialmente excelentes son colo-

185208

rantes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxi-benzoilamino)-3,3'-dialeoxi-difenileno, distinguiéndose por muy buenas solideces y una notable pureza.

5. Como componentes de copulación resultan adecuados todos los ácidos naftolsulfónicos, que copulan en posición vecina al grupo hidroxilo, que además pueden contener, aparte de los substituyentes usuales en los azocolorantes, aún otros grupos azo, especialmente los ácidos amino-naftolsulfónicos y sus derivados, transformados en el nitrógeno. Los ácidos naftolsulfónicos proporcionan colorantes de un rojo burdeos; los ácidos aminonaftolsulfónicos y sus derivados convertidos en el nitrógeno, así como los azocolorantes a base de diazocompuestos y ácido aminonaftolsulfónicos, ácidamente copulados, aptos para la copulación, dan colorantes de un color violeta. El número de los grupos sulfácidos en los poliazocolorantes cuprificables según el invento, es determinado de modo que éstos resulten bastante hidrosolubles. Se han mostrado favorables dos grupos sulfácidos.
- 10.
- 15.

- Como se desprende de lo expuesto anteriormente, son obtenidos los colorantes más valiosos con respecto a sus solideces a la humedad, a base de 4,4'-di-(3"-díazo-4"-oxibenzoilamino)-difenil-compuestos, no sulfonados, y componentes de copulación monosulfonados, particularmente ácidos naftolmonosulfónicos y ácidos amino-naftolmonosulfónicos, y sus derivados transformados en el nitrógeno. A menudo se lleva a cabo la copulación, ventajosamente, en presencia de bases de piridina.
- 20.
- 25.

- La cuprificación de los poliazocolorantes según el invento, puede tener lugar en el baño tintóreo, o en baño fresco, con las sales de cobre usuales, como por ejemplo sulfato de cobre, o acetato de cobre en medios neutro, o débilmente ácido. Eventualmente, se pueden emplear asimismo, los compuestos de cobre alcalirresistentes,
- 30.



185208

como son obtenidos vg. en la transformación de sulfato de cobre con tartrato sódico en baño alcalino a la sosa.

Los siguientes Ejemplos presentan algunas formas de ejecución del procedimiento, aunque sin que limiten el alcance del mismo.

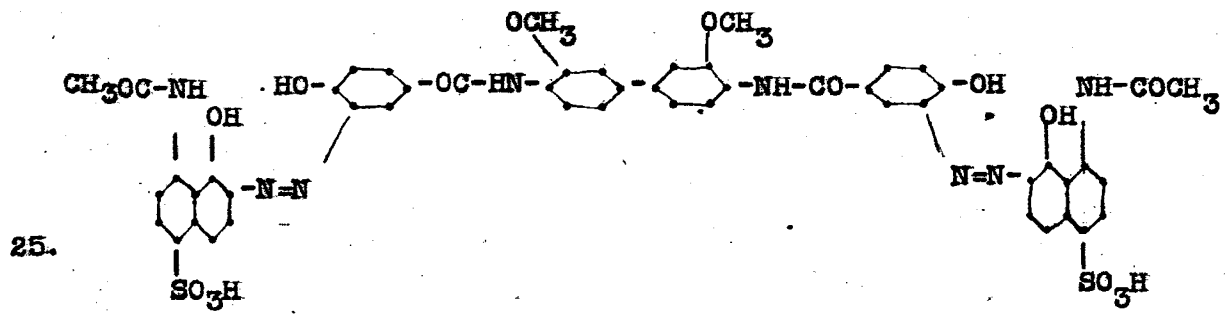
5. Donde no se diga lo contrario, las partes son partes en peso, y las temperaturas centígrados.

EJEMPLO 1.

10. 51,4 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoilamino)-3,3'-dimetoxidifenilo, son disueltas en frío, en 600 partes de agua con 8 partes de lejía de sosa, mezcladas con 13,8 partes de nitrito sódico, y adicionadas a gotas, en el frío, bajo agitación, sobre 40 partes de ácido clorhídrico concentrado, y 80 partes de agua. Una vez neutralizado el exceso de ácido mineral con sosa, se copula la suspensión amarillo-verdosa obtenida, de compuesto

15. tetrazoico, con una solución alcalina fría a base de 56,2 partes de ácido 1-acetilamino-8-naftalina-4-sulfónico, y 400 partes de agua, en presencia de 30 partes de sosa y 150 partes de piridina. Después de una agitación de varias horas, a temperatura interior, queda terminada la copulación. El disazocolorante obtenido, de

20. la fórmula



es precipitada con sal común, separado por filtración y secado. El nuevo colorante representa un polvo oscuro, que se disuelve en el agua con un color violeta, y en ácido sulfúrico concentrado con un color encarnado, que tñe, posteriormente cuprificado, las fibras

30.



185208

de celulosa natural o regenerada, en matices de un violeta puro, que presentan excelentes solideces.

Se obtienen colorantes violetas semejantes, si se emplean,

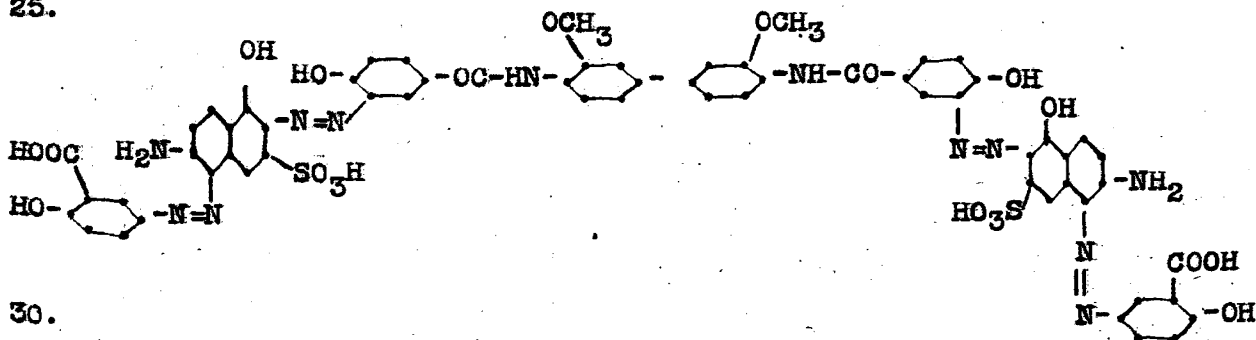
en lugar de las 51,4 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoil-

5. -amino)-3,3'-dimetoxidifenilo, 45,4 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoilamino)-difenilo, 48,2 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoilamino)-3,3'-dimetildifenilo, 52,5 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoilamino)-3,3'-diclorodifenilo, 46,8 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoilamino)-difenilmetano, 51,8 partes
10. de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoilamino)-difenilsulfona, ó 49,7 partes de N,N'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoil)-1-(4'-aminobenzoilamino)-4-aminobenzol, procediendo por lo demás exactamente con arreglo al Ejemplo.

EJEMPLO 2.

15. 51,4 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoilamino)-3,3'-dimetoxidifenilo, son tetrazotadas indirectamente, como se indica en el Ejemplo 1, el exceso de ácido mineral es neutralizado con sosa, y se vierte a baja temperatura en un solución acuosa de
20. 80,6 partes de monoazocolorante, obtenido por copulación ácida de ácido 5-amino-2-oxibenzolcarboxílico diazotado con ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 800 partes de agua, 40 partes de sosa, y 150 partes de piridina. Bajo agitación, se hace subir a temperatura ordinaria. Al cabo de varias horas queda formado el tetraquis-
- azocolorante de la fórmula

25.



30.



185208

siendo segregado con sal común. Una vez secado, constituye un polvo pardo, que se disuelve en agua con un color rojo burdeos, y en ácido sulfúrico concentrado con un color violeta opaco, y que tinte, posteriormente cuprificado, el algodón o la lana celulósica en matices de un sólido color rojo burdeos.

5.

Si se emplean para la constitución de los colorantes, en lugar de las 51,4 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoilamino)-3,3'-di-metoxidifenilo, 58,3 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxi-6"-clorobenzoilamino)-3,3'-dimetoxidifenilo, 54,4 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxi-5"-metilbenzoilamino)-3,3'-dimetoxi-difenilo, 6 51,4 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxi-6"-metoxi-benzoilamino)-difenilo, ateniéndose por lo demás exactamente a la prescripción del Ejemplo, se obtienen colorantes rojo burdeos semejantes, con propiedades similares.

10.

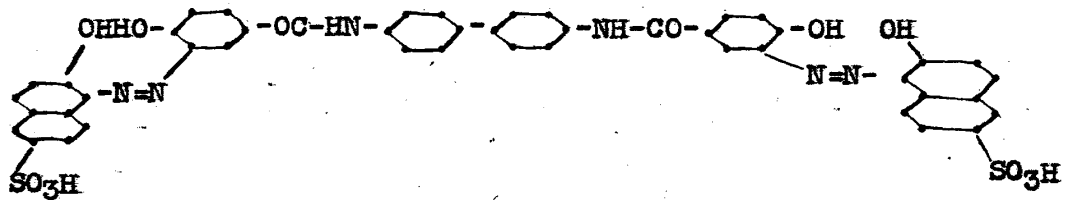
15.

EJEMPLO 3.

45,4 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoilamino)-difenilo son disueltas en frío, en 600 partes de agua, con 8 partes de lejía de sosa, mezcladas con 13,8 partes de nitrito sódico, y vertidas a gotas, en el frío, bajo agitación, sobre 40 partes de ácido clorhídrico concentrado, y 80 partes de agua. El ácido mineral en exceso es neutralizado con sosa, y la suspensión amarillo-verdosa del tetrazocompuesto copulada con una solución fría, alcalina de 44,8 partes de ácido 2-oxinaftalin-6-sulfónico, 400 partes de agua, en presencia de 30 partes de sosa y 150 partes de piridina. Al cabo de una agitación durante varias horas, a temperatura ambiente, queda terminada la copulación. El disazocolorante obtenido, de la fórmula

20.

25.





185208

es precipitado con sal común, separado por filtración y secado. Constituye un polvo oscuro, disolviéndose en agua con color violeta, en ácido sulfúrico concentrado con un color rojo, y tinte el algodón o la lana celulósica en matices de un rojo burdeos, que al ser tratados ulteriormente con sulfato de cobre se convierten en un burdeos más puro, con muy buenas propiedades de solidez.

5. De emplear para la constitución de los colorantes, en vez de las 45,4 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoilamino)-difenilo, 51,4 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoilamino)-3,3'-dimetoxi-difenilo, 48,2 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoilamino)-3,3'-dimetil-difenilo, ó 52,5 partes de 4,4'-di-(3"-amino-4"-oxibenzoilamino)-3,3'-diclorodifenilo, ateniéndose en lo demás exactamente a la prescripción del Ejemplo, se llega a colorantes de un rojo burdeos semejante, con propiedades similares.

15. EJEMPLO 4.

20. Para un baño tintóreo son disueltas 2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1, en 3000 partes de agua y 2 partes de sosa. A 40-50° se introducen 100 partes de algodón, calentando en el espacio de 30 minutos a 90-95°, adicionando 30 partes de sulfato sódico, y se tinte a esta temperatura durante 45 minutos. Después de este lapso de tiempo, se aclara el material textil teñido, en frío, tratando posteriormente en baño fresco con 2 partes de sulfato de cobre cristalizado, en 2000 partes de agua y 2 partes de ácido acético al 30 %, a 70°, durante 30 minutos. Se aclara y seca, como de costumbre. El algodón queda teñido en matices de un violeta puro, de solideces eminentes.

25. En el CUADRO siguiente se citan, con la finalidad de dilucidar más aún el presente invento, un número de Ejemplos, a cuyo efecto el procedimiento de preparación coincide con los que se describen en los Ejemplos anteriores. En la columna primera se citan los dos productos de partida para la semiurea básica, como cloruro de ácido
30. nitro-oxibenzoico, o respectivamente, diamina; en la segunda columna



185208

el componente de copulación conteniendo hidroxilo.

C U A D R O

Diamina I = Producto de reducción por benzoilado de:		Acido naftolsulfónico	Matiz de la coloración cuprificada sobre fibras celulósicas	
2 Moles de cloruro de nitro-oxi-benzoilo	con 1 mol de Diamina			
1.	Cloruro de ácido 3-nitro-4-oxi-benzoico	4,4'-diamino-difenilo	Acido 1-oxinaftalin-4-sulfónico	Burdeos
2.	"	"	ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico	"
3.	Cloruro de ácido 3-nitro-4-oxibenzoico	4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo	ácido 2-(4'-aminobenzoilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico	Violeta
4.	"	"	ácido 2-acetil-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	"
5.	Cloruro de ácido 3-nitro-4-oxi-6-clorobenzoico	"	ácido 1-acetil-amino-8-oxinaftalin-4-sulfónico	"
6.	Cloruro de ácido 3-nitro-4-oxi-5-metilbenzoico	"	"	"
7.	Cloruro de ácido 3-nitro-4-oxi-5-bromobenzoico	4,4'-diaminodifenilo	ácido 2-acetil-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico	"
8.	Cloruro de ácido 3-nitro-4-oxibenzoico	4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilo	ácido 2-oxinaftalin-4-sulfónico	burdeos
9.	Cloruro de ácido 3-nitro-4-oxi-5-metilbenzoico	"	ácido 2-oxinaftalin-5-sulfónico	"
10.	Cloruro de ácido 3-nitro-4-oxibenzoico	"	ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico	"



185208

Diamina I = Producto de reducción por benzoylato de:		Acido naftolsulfónico	Matiz de la coloración cuprificada sobre fibras celulósicas	
11	Cloruro de ácido 3-nitro-4-oxibenzoico	4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilo	ácido 1-oxinaftalin-5-sulfónico	burdeos
12	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo	ácido 2-(3'-aminobenzoilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico	violeta
13	"	4,4'-diaminodifenilurea	ácido 1-acetilamino-8-oxinaftalin-4-sulfónico	"
14	"	4,4'-diaminodifenilmetano	ácido 2-benzoilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	burdeos
15	"	4,4'-diaminodifenilsulfuro	ácido 2-(3'-aminobenzoilamino)-5-oxinaftalin-1-sulfónico	"
16	"	4,4'-diaminodifenilamina	ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-4-sulfónico	violeta

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.



1948 11 -

185208

NOTA

5. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente Nº 26714, depositada en SUIZA en fecha 15 Septiembre 1947, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

13.- Procedimiento para la preparación de dis- y poliazocolorantes cuprificables, caracterizado por el hecho de copular 1 mol de una diamina tetrazotada de la fórmula general



15. en la cual X significa el engarce directo de carbono, o un eslabón bivalente de puente de la fórmula -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -NH-, -NH-CO-, -NH-CO-NH-, y en la cual los anillos bencénicos pueden contener aún substituyentes no-ionoides, usuales en azocolorantes, con 2 moles de un ácido naftolsulfónico que copula en posición-orto con respecto al grupo hidroxilo, que puede contener todavía otros substituyentes más, usuales en componentes de copulación y, asimismo, grupos azoicos.

20. 21.- Procedimiento para la preparación de dis- y poliazocolorantes cuprificables.

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

Madrid, a 14 de Septiembre de 1948.

J.R. GEIGY A.G.

P.a. JAIME ISERN MIRALLES