



CASE E-642

185209

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

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto del presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de disazocolorantes cuprificables que, sobre las fibras celulósicas, proporcionan coloraciones de muy buenas solideces.

5. Los poliazocolorantes cuprificables gozan de gran popularidad debido a la sencillez del método de su aplicación, a su muy buena solidez a la luz, y a su buena solidez a la humedad, generalmente notable. Particularmente desde que, en tiempo reciente, se ha logrado la preparación de poliazocolorantes, cuyas coloraciones
10. celulósicas cuprificadas presentan, incluso con un lavado repetido con jabón, solideces suficientes, su importancia ha ido incrementando aún considerablemente a medida de resultar más amplia la posibilidad de su empleo. Los colorantes que pueden obtenerse según el presente invento, presentan un suplemento valioso del grupo de los
15. poliazocolorantes cuprificables, eminentemente sólidos a la humedad y a la luz. El nuevo procedimiento permite la preparación de disazo-

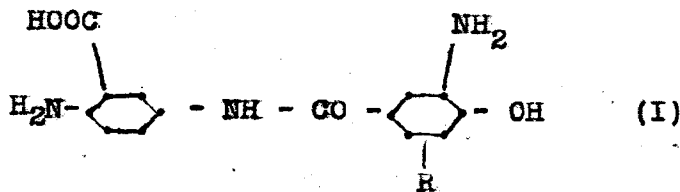


185209

176 SEP. 1948

colorantes de un amarillo a pardo amarillento, que satisfacen a las altas exigencias con respecto a las solidez a la humedad con repetidos lavados con jabón.

Conforme al nuevo procedimiento se obtienen valiosos disazocolorantes cuprificables, si se copula 1 mol de una amina tetrazotada, de la fórmula general I



15.

en la cual significa R hidrógeno, halógeno, un grupo metilo, ó -alcoxi, por una parte, con 1 mol de un derivado copulable de un ácido beta-cetocarboxílico y, por la otra, con 1 mol de un derivado idéntico, o distinto, de un ácido beta-cetocarboxílico.

20.

Según la determinación de los componentes de copulación se obtienen colorantes amarillos hasta pardo-amarillentos, cuyas coloraciones celulósicas cuprificadas se distinguen por muy buena solidez con un repetido lavado con jabón. En la determinación de los componentes de copulación se debe tener en cuenta la solubilidad en agua del producto final; los colorantes que solamente contienen un grupo sulfácido, en general han de preferirse a los repetidas veces sulfonados.

25.

Las diaminas de la fórmula general (I) se obtienen con arreglo a métodos en sí conocidos (véase por ejemplo la patente alemana nº 536.653), transformando vg. halogenuros de ácido 3-nitro-4-aciloxibenzoico, con ácido 1,5-diaminobenzoico, unilateralmente, en el 3-nitro-4-aciloxibenzoilamino-aminocompuesto, reduciendo seguidamente, conforme a métodos usuales, al diaminocompuesto, 30.

o acilando ácido 2-nitro-5-aminobenzoico con los benzoilhalogenuros



1945 3 -

185209

- reñados, convirtiendo según métodos usuales, por reducción, en el diaminocompuesto. Luego son obtenidas, por saponificación parcial de los grupos aciloxi, las diaminas respectivas de la fórmula I. La benzoilación puede llevarse a cabo en agua, en disolventes orgánicos, acuosos o anhidros, siendo conveniente al efecto la adición de agentes fijadores de ácidos, como por ejemplo acetato sódico, carbonato sódico, óxido de magnesio, bases terciarias, como piridina, o dimetilanilina. La disociación del radical oxígeno-acilo, tiene lugar según la estabilidad del aciloxicompuesto, o según el método operatorio, a menudo, ya durante la reacción de benzoilación, o reducción, pudiendo el radical acilo, eventualmente, separarse asimismo antes o después de la reducción en el producto intermedio, o bien solamente en el complejo colorante, mediante saponificación atenuada. En vez de los cloruros de nitro-aciloxibenzoilo, empleados en la patente alemana nº 536.653, pueden asimismo emplearse los cloruros de nitro-oxibenzoilo, que pueden prepararse a base de los correspondientes ácidos nitro-oxibenzoicos con cloruro de tionilo, por ejemplo, el cloruro de 3-nitro-4-oxibenzoilo.
4. Como primero y segundo componente de copulación, entran en consideración los derivados, aptos para copular, de un ácido beta-cetocarboxílico, por cuya expresión se entienden, en primera línea, las anilidas de ácido acetoacético y 5-pirazolonas, las cuales por lo demás pueden contener los demás substituyentes, usuales en estas combinaciones. Se citan: anilida de ácido acetoacético, anilida de ácido 2-metoxiacetoacético, anilida de 4-etoxiacetoacético, anilida de ácido 4-amino-acetoacético, anilidad de ácido 2-metoxi-4-amino-acetoacético, anilidas de los ácidos 2-, 3-, ó 4-cloro-acetoacético, anilidas de los ácidos 2-, 3-, ó 4-metilacetoacético, ácido 2-metoxiacetoacético-ácido anilidamonosulfónico, 3-metil-5-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



185209

pirazolona, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-aminofenil)-3-fenil-5-pirazolona, 1-(4'-, 3'-, ó 2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-, 3'- ó 2'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-metil-2'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-, ó 3'-cloro-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-amino-3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona.

5.

Las pirazolonas empleadas en lugar de las anilidas acetoacéticas como componentes de copulación en colorantes de constitución, por lo demás, análoga proporcionan, en la mayoría de los casos, coloraciones celulósicas cuprificadas, algo más sólidas a la luz, ácidos o álcalis. Un componente de copulación que influye de un modo particularmente favorable en el poder de desarrollarse sobre las fibras celulósicas, es la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona.

10.

Los disazocolorantes cuprificables, según el invento, forman según composición, polvos de un amarillo al pardo rojizo, que se disuelven en el agua y tiñen las fibras, a base de celulosa natural o regenerada, procedentes de baño tintóreo conteniendo sal Glauber, en matices amarillos hasta pardo-amarillentos, que se hacen sólidos a la luz y al lavado por cuprificación.

15.

20.

La cuprificación de los disazocolorantes según el invento, puede tener lugar en el baño tintóreo, o en baño fresco con las usuales sales de cobre, por ejemplo con sulfato de cobre o acetato de cobre, en medios neutro, o débilmente ácido. Se pueden emplear, eventualmente, asimismo los compuestos de cobre alcalirresistentes, como son obtenidos vg. en la transformación de sulfato de cobre con tartrato sódico en baño alcalino a la sosa.

25.

30.

Los Ejemplos siguientes reproducen algunas formas de ejecución del procedimiento, aunque sin limitarlo en modo alguno. Donde no se indica lo contrario, las partes son partes en peso, y las temperaturas

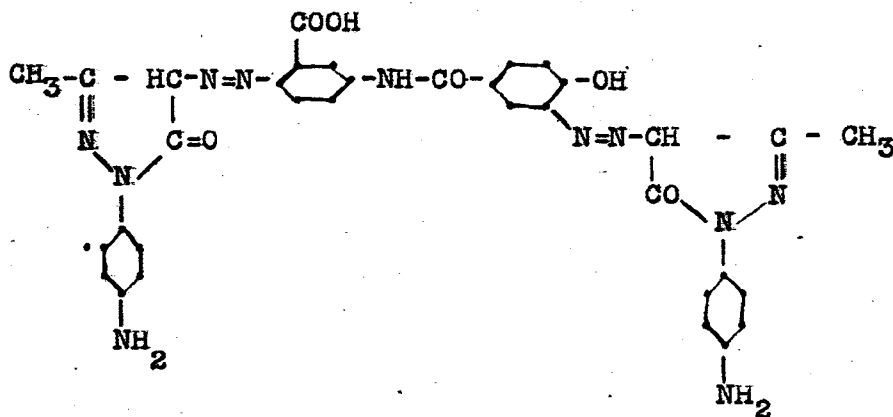


185209

centígrados. La relación entre partes en peso y partes en volumen, es la proporción entre kilogramo y litro.

EJEMPLO 1.

5. 28,7 partes de ácido 1-(3'-amino-4'-oxibenzoilamino)-4-amino-
-benzol-3-carboxílico son disueltas en frío en 400 partes de agua,
con 8 partes de lejía de sosa, mezcladas con 13,8 partes de nitrito
sódico, y vertidas a gotas, en frío, bajo agitación, sobre 40 partes
de ácido clorhídrico concentrado, y 80 partes de agua. Después de
10. neutralizado el ácido mineral excedente, mediante sosa, se copula
el tetrazocompuesto con una solución alcalina de 37,8 partes de
1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona en 800 partes de agua y
20 partes de sosa. La copulación se produce en el acto, y al cabo
de varias horas de agitación a temperatura interior, ya no puede
comprobarse diazorreacción alguna. El colorante obtenido de la
15. fórmula



25. es segregado con sal común, separado por filtración y secado.
Constituye un polvo pardo oscuro, que se disuelve en el agua con
un color pardo-amarillento, y en ácido sulfúrico concentrado con un
color amarillo y que tifie, posteriormente cuprificado, las fibras
de celulosa natural o regenerada, en matices de un pardo-amarillento
30. que presentan sólidos excelentes.



SEP-1948

185209

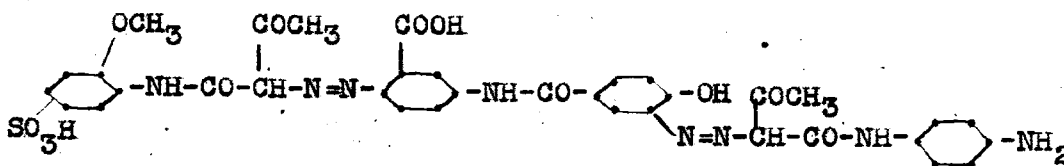
Se obtienen colorantes pardo-amarillentos similares, con idénticas propiedades de solidez, si en vez de las 37,8 partes de 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, se emplean 34,8 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 19,6 partes de 3-metil-5-pirazolona, 41,7 partes de 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, 41,7 partes de 1-(4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, ó 50,6 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona-3'- ó -4'-sulfamidada, procediendo por lo demás exactamente con arreglo a la prescripción del Ejemplo.

EJEMPLO 2.

10. 28,7 partes de ácido 1-(3'-amino-4'-oxibenzoilamino)-4-aminobenzol-3-carboxílico, son tetrazotadas, como se indica en el Ejemplo 1, el exceso de ácido mineral es neutralizado con sosa, copulándose con 28,7 partes de ácido monosulfónico de anilida de ácido 2-metoxiacetoacético, disueltas en 200 partes de agua y 5 partes de sosa,
15. unilateralmente, al producto intermedio, y copulando, después de terminada la copulación, con 19,2 partes de anilida de ácido 4-aminoacetoacético que ha sido disuelto con 5 partes de sosa en 200 partes de agua, al disazocolorante.

El colorante obtenido, de la fórmula

20.



- es segregado con sal común, separado por filtración, y secado. Constituye un polvo anaranjado, que se disuelve en agua y en ácido sulfúrico concentrado con un color amarillo, y que tiñe las fibras de algodón y lana celulósica, posteriormente cuprificado, en matices amarillos y con muy buenas solideces. Si se emplea, en lugar de las 19,2 partes de anilida de ácido 4-amino-acetoacético, como
- 25.
30. segundo componente de copulación, 17,7 partes de anilida de ácido



185209

acetoacético, 6 20,7 partes de anilida de ácido 2-metoxiacetoacético, se obtienen colorantes amarillos semejantes, con idénticas buenas propiedades.

EJEMPLO 3.

5. En un baño tintóreo son disueltas 1,5 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1, en 3000 partes de agua, y 2 partes de sosa. Se introducen a 40-50°, 100 partes de algodón, calentando en el espacio de 30 minutos a 90-95°, adicionando 30 partes de sulfato sódico, y se tñe durante 45 minutos a esta temperatura.
10. Al cabo de este lapso de tiempo, el material teñido es aclarado en frío, y posteriormente tratado 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 pardo-amarillentos, de eminentes solideces.
- 15.

En el CUADRO siguiente, se cita un número de Ejemplos, con objeto de dilucidar más ampliamente el presente invento, a cuyo efecto coincide el procedimiento de preparación con los que van descritos en los Ejemplos anteriores. En la primera columna se cita la diamina, en la segunda el primer componente de copulación, y en la tercera se indica el segundo componente de copulación.

20.



SER. 1949 -

185209

Diamina según la fórmula I	1 ^{er} componente de copulación	2 ^a componente de copulación	Matiz de la coloración cu- prificada, sobre fi- bras celu- lósicas
1. Ácido 1-(3'-amino-4'-oxi- benzoilamino)-4-aminoben- zol-3-carboxílico	Anilida de áci- do 4-aminoace- toacético	Anilida de áci- do 4-aminoace- toacético	Amarillo
2. ácido 1-(3'-amino-4'-oxi- -6'-metoxibenzoilamino)-4- -aminobenzol-3-carboxílico	"	"	"
3. ácido 1-(3'-amino-4'-oxi- -6'-clorobenzoilamino)-4- -aminobenzol-3-carboxílico	1-(4'-aminofe- nil)-3-metil- -5-pirazolona	1-(4'-aminofe- nil)-3-metil- -5-pirazolona	pardo- -amari- lento
4. "	"	Anilida de áci- do 4-aminoace- toacético	"
5. ácido 1-(3'-amino-4'-oxi- -5'-bromobenzoilamino)-4- -aminobenzol-3-carboxílico	anilida de áci- do 4-aminoace- toacético	1-(4'-aminofe- nil)-3-metil- -5-pirazolona	"
6. ácido 1-(3'-amino-4'-oxi- benzoilamino)-4-aminoben- zol-3-carboxílico	1-(4'-aminofe- nil)-3-fenil-5- -pirazolona	1-(4'-aminofe- nil)-3-fenil- -5-pirazolona	"
7. "	"	Anilida de áci- do acetoacéti- co	"
8. "	"	Anilida de áci- do 2-metoxiace- toacético	"
9. "	"	Anilida de áci- do 2-metoxiace- toacético-ácido monosulfónico	"
10. "	"	1-(4'-amino-3'- sulfonil)-3- -metil-5-pira- zolona	"
11. ácido 1-(3'-amino-4'-oxi- -5'-metilbenzoilamino)-4- -aminobenzol-3-carboxílico	1-(4'-amino-fe- nil)-3-metil- -5-pirazolona	1-(3'-cloro-fe- nil)-3-metil-5- -pirazolona	"
12. "	"	alfa-naftalida de ácido aceto- acético	"



1948-9-

185209

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.

5.

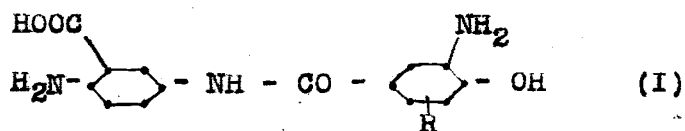
NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente Nº 26.715, depositada en SUIZA en fecha 15 de Septiembre de 1947, y se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

10.

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

15.



en la cual R significa hidrógeno, halógeno, un grupo metilo, o alcoxi, por una parte, con 1 mol de un derivado, apto para copulación, de un ácido beta-cetocarboxílico y, por la otra, con 1 mol de un derivado idéntico, o distinto, de un ácido beta-cetocarboxílico.

20.

2ª.- Procedimiento para la preparación de poliazocolorantes cuprificables.

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

25.

Madrid, a 14 de Septiembre de 1948.

J.R. GEIGY' A.-G.

P.a. JAIME ISERN MIRALLES
P.P.