



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS TRISAZOCOLORAN-
TES", a favor de la firma suiza CIBA Société Anonyme, domicilia-
da en Basilea (Suiza).-

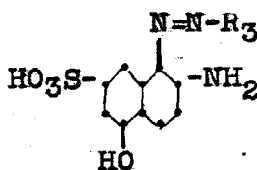
185910

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que llega a la obtención de valiosos
nuevos trisazocolorantes, si se copula un diazocompuesto de
una amina de la fórmula general



- en la cual R_1 significa un radical de benzol, libre de
grupos sulfácidos, que contiene un grupo hidroxilo, y en
posición-orto con respecto a éste un grupo carboxilo, y R_2
un radical de benzol, libre de grupos sulfácidos, en el cual
10. el grupo azo y el grupo amino diazotable est n en posición-1,4
uno con respecto al otro, y que presenta en posición-orto
respecto al grupo amino diazotable un grupo alcoxi con 1 a 3
 tomos de carbono, o un grupo carboxi-alcoxi con 2 a 3 átomos
de carbono, en medio alcalino, con un monoazocolorante de la
15. fórmula general



185910

5. en la cual R₃ significa un radical de benzol, libre de grupos sulfácidos que en posición-orto respecto al grupo azo contiene un grupo carboxilo, o un grupo carboxi-alcoxi con 2 a 3 átomos de carbono y, además, un grupo nitro.

10. Por grupos carboxi-alcoxi con 2 a 3 átomos de carbono, han de entenderse aquí los grupos de la composición general -O-(C_nH_{2n})-COOH, a cuyo efecto n significa 1 ó 2.

15. Las aminas que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, correspondientes a la fórmula anterior R₁-N=N-R₂-NH₂, pueden prepararse, por ejemplo, por copulación del diazocompuesto de un ácido amino-oxibenzol-o-carboxílico con un 1-aminobenzol que copula en posición-4, el cual contiene en posición-2 un grupo alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono, o un grupo carboxi-alcoxi con 2 a 3 átomos de carbono. Al efecto, tanto el ácido amino-oxibenzol-o-carboxílico, como igualmente 20. el 1-amino-2-carboxialcoxibenzol puede llevar aún otros substituyentes más. Como tales entran en consideración, con los ácidos amino-oxibenzol-o-carboxílicos, vg. grupos alquilo, como metilo; grupos alcoxi, como metoxi; átomos de halógeno, como bromo y, particularmente, cloro; grupos nitro, grupos de 25. sulfonamidas, etc. Así, se puede partir, vg. de ácido 6-amino-4-nitro-1-oxibenzol-2-carboxílico. En algunos casos se muestra ventajoso el empleo de ácido 4-amino-1-oxibenzol-2-carboxílico o de sus derivados que en posición-6 contienen uno de los 30. citados substituyentes; como ejemplos de tales combinaciones se citan: ácido 6-metil-, 6-cloro-, y 6-nitro-4-amino-1-oxiben-

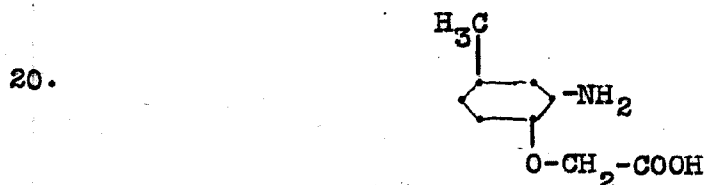


185910

zol-2-carboxílico.

Entre los 1-amino-2-alcoxibenzoles con posición-4 libre, que en la preparación mencionada de las aminas de la fórmula $R_1-N=N-R_2-NH_2$ sirven de componentes de copulación, entran en cuenta en primera línea los 2-etoxi- y 2-metoxi-1-aminobenzoles que llevan en posición-5 un sustituyente que fomenta la copulación, como por ejemplo un grupo alquilo, especialmente un grupo metilo, un grupo alcoxi, como un grupo etoxi, ó -metoxi. Como ejemplos de tales combinaciones se citan: 1-amino-2-

10. -metoxi-5-metilbenzol, 1-amino-2,5-dimetoxibenzol, 1-amino-2,5-dietoxibenzol, 1-amino-2-propionoxi-5-metoxibenzol. De desearse emplear 1-amino-2-alcoxibenzoles que están libres de otros sustituyentes más, como el 1-amino-2-metoxi-, o respectivamente, 1-amino-2-etoxi-benzol, entonces conviene utilizar tales compuestos en forma de su así llamado ácido ω -metansulfónico. A título de ejemplo de un 1-amino-2-carboxialcoxibenzol se menciona el 1-amino-2-carboximetoxi-5-metilbenzol de la fórmula



La copulación del ácido amino-oxibenzol-o-carboxílico diazotado con el 1-amino-2-alcoxi-, ó -2-carboxialcoxibenzol que copula en posición-4 con las materias de partida, a emplear según el invento, de la fórmula $R_1-N=N-R_2-NH_2$, mencionada al principio, puede tener lugar del modo usual, de suyo conocido, en medio ácido, preferentemente acético.

Un número de las aminas de la fórmula $R_1-N=N-R_2$, que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, puede

30.



5. prepararse asimismo por copulación de un 1-amino-3-alcoxi-,
 6 3-carboxialcoxibenzol diazotado que contiene en posición-4
 un grupo transformable en el grupo $-NH_2-$, vg. un grupo nitro-,
 o acil-amino, con un ácido oxibenzol-o-carboxílico copulable,
 transformando en el azocolorante, obteniendo de este modo, el gru-
 po nitro-, o respectivamente, acil-amino, en el grupo $-NH_2-$.
 Con arreglo a este método se puede preparar, por ejemplo, la
 siguiente amina que entra en consideración como materia de
 partida para el presente procedimiento: ácido 4-amino-3-metoxi-
 10. -4'-oxi-5'-metil-1,1'-azobenzol-3'-carboxílico.

Los monocolorantes que en el presente procedimiento sirven
 igualmente como sustancias de partida, de la fórmula general



185910

en la cual R_3 tiene la significación arriba indicada, pueden
 ser obtenidos, por ejemplo, por copulación de un 1-aminobenzol
 20. diazotado, libre de grupos sulfácidos, que contiene en posición-
 -2 un grupo carboxilo, o un grupo carboxialcoxi, en una cual-
 quiera, aunque de preferencia, en posición-4, un grupo nitro
 y, eventualmente, todavía otros substituyentes más, con ácido
 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, en medio ácido, de preferen-
 25. cia, ácido mineral. Como ejemplos de tales aminas, se pueden
 citar entre otras:

1-amino-2-carboximetoxi-4-nitro-5-metilbenzol. Por regla
 general, se obtienen resultados particularmente buenos, con
 ácido 1-amino-4-nitrobenzol-2-carboxílico.

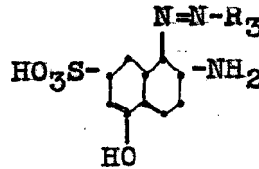
30. La diazotación de las aminas a emplear como materias de
 partida en el presente procedimiento, de la fórmula general



13

$R_1-N=N-R_2-NH_2$, y de las aminas de la fórmula H_2N-R_3 que pueden emplearse para la preparación de las materias de partida de la fórmula

5.



185910

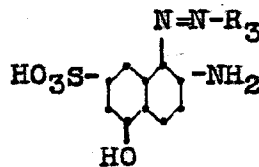
10.

puede efectuarse, vg., con arreglo al así llamado método indirecto, es decir, de modo que se copula una solución que contiene una sal alcalina de una amina de esta índole, así como la necesaria cantidad de nitrito, con una disolución ácida diluída, que contiene un exceso, más allá de la cantidad teóricamente requerida de ácido, especialmente ácido clorhídrico.

15.

La copulación del diazocompuesto de la amina de la fórmula general $R_1-N=N-R_2-NH_2$ con el disazo colorante de la fórmula general

20.

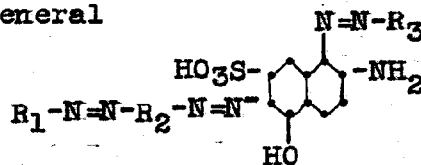


25.

tiene lugar en medio alcalino, preferentemente en medio alcalino al carbonato alcalino, eventualmente con adición de agentes adecuados que fomenten la reacción de copulación, o respectivamente medios fijadores de ácidos, como piridina, etanolaminas, etc.

30.

Los trisazocolorantes obtenibles según el presente procedimiento, son nuevos y corresponden, como ácidos libres, a la fórmula general





13

185910

5. en la cual R_1 significa un radical de benzol, libre de grupos sulfácidos, que contiene un grupo hidroxilo, y en posición-orto con respecto a éste, un grupo carboxilo, R_2 un radical de benzol, libre de grupos sulfácidos, en el cual ambos grupos azo se encuentran en posición-para uno con respecto al otro, y que presenta en posición-orto con respecto al grupo azo, engarzado al núcleo de naftalina, un grupo alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono, o un grupo carboxi-alcoxi con 2 a 3 átomos de carbono, y R_3 un radical benzol, libre de grupos sulfácidos, que contiene, en posición-orto respecto al grupo azo, un grupo carboxilo o un grupo carboxialcoxi con 2 a 3 átomos de carbono, y además un grupo nitro.

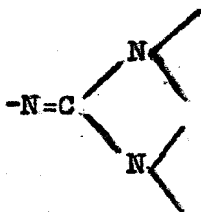
10. Estos colorantes se prestan para teñir los materiales más variados, vg., fibras animales como la lana, seda, y cuero, pero especialmente para teñir y estampar materiales celulósicos, como el algodón, lino, seda artificial, y lana celulósica a base de celulosa regenerada. Los colorantes pueden transformarse en substancia, en el baño tintóreo, y sobre la fibra, en complejos compuestos metálicos, vg., compuestos de cobre, cromo, hierro, níquel, o cobalto. La conversión en tales compuestos metálicos complejos tiene lugar con arreglo a métodos conocidos, en medio ácido, neutro, o alcalino, en abierto o bajo presión, con o sin adiciones, como sales de ácidos inorgánicos u orgánicos, como ácido tartárico, agentes fijadores de ácidos o que fomentan la formación de complejos, como la piridina. Puesto que los colorantes obtenibles según el presente procedimiento, poseen solamente pocos grupos disolventes, acusando en estado libre de metales una suficiente o buena aptitud para desarrollarse sobre la fibra celulósica, pueden ser tratados ventajosamente sobre la fibra, o respectivamente en parte sobre la fibra y en parte en el baño tintóreo, con medios que cedan metales, con arreglo a los procedimientos universalmente conocidos. Por ejem-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. plo, se puede aplicar con ventaja el procedimiento de la patente francesa No. 809.893, el cual establece, primero, tefir en el mismo baño, efectuándose seguidamente el tratamiento con los medios que desprenden metales. Como medios que ceden metales entran en consideración aquí, de preferencia, los que son estables a las soluciones alcalinas, como tartratos de cobre complejos, y otras más.

10. En algunos casos pueden obtenerse coloraciones particularmente valiosas, si se opera conforme al procedimiento según el cual son posteriormente tratadas las coloraciones o impresiones producidas con los colorantes, libres de metales, con las soluciones acuosas que contienen productos de condensación-formaldehído básicos a base de compuestos que presentan, por lo menos, una vez la agrupación atómica

15.



185910

20.

en la molécula, o que pueden transformarse fácilmente en combinaciones de esta índole, como vg. la cianamida, y que contienen compuestos de cobre hidrosolubles, particularmente, complejos. Tales procedimientos están descritos, vg. en la patente francesa No. 929.599. Estos procedimientos tintóreos, ante todo, pueden llevar a resultados valiosos en caso de que se hayan de obtener, a base de los colorantes obtenibles según el presente procedimiento, matices oscuros, por ejemplo de un intenso azul marino.

25.

30.

Los siguientes Ejemplos sirven para dilucidar el invento,



185910

sin limitarlo de modo alguno. Al efecto, las partes significan partes en peso, y los por cientos son por cientos en peso; las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

5. 18,2 partes de 4-nitro-1-amino-2-carboxibenzol son llevadas a solución en 300 partes de agua, con ayuda de 15 partes de amoniaco al 30 %, mezcladas con 6,9 partes de nitrito sódico y enfriadas a 4^o mediante hielo. Por adición de 40 partes de ácido clorhídrico al 30 % se obtiene, al cabo de algún tiempo,
10. el diazocompuesto, que luego es mezclado con la suspensión recién precipitada de 23,9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico en 200 partes de agua. La incipiente copulación puede acelerarse por adición de medios fijadores de ácidos minerales, como acetato sódico o formiato sódico. Al cabo de
15. aproximadamente 15 horas queda terminada la copulación. Se calienta la suspensión de colorante a 50-60^o, adicionando para la neutralización 10-15 partes de carbonato sódico, precipitando el colorante por adición de cloruro sódico, por completo, separándolo por filtración. La pasta, separada por filtración, es
20. lavada con aproximadamente 100 partes de una solución de cloruro sódico al 5 %, y llevada seguidamente con 500 partes de agua de 40-60^o, con adición de 40 partes de carbonato sódico anhidro, en solución, enfriando luego la solución con hielo a 0-2^o.
25. 30,1 partes del monoazocolorante que es obtenido, si se combina el diazocompuesto a base de 15,3 partes de ácido 4-amino-1-oxibenzol-2-carboxílico, con 13,7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol en medio ácido, son suspendidas en 300 partes de agua, llevadas a disolución por neutralización con lejía de sosa, y diazotadas en presencia de 25 partes de ácido
30. clorhídrico al 30 % con 6,9 partes de nitrito sódico. Este



185910

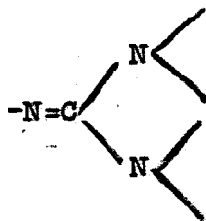
diazoazocompuesto es copulado con la solución alcalina del monoazocolorante, obtenido según las indicaciones anteriores.

El trisazocolorante que se va formando instantáneamente, se va precipitando en su mayor parte. Al cabo de algún tiempo se

- 5. calienta a 60°, adicionando 100 partes de cloruro sódico, con objeto de obtener una forma del colorante que se preste bien para la filtración, se filtra y se seca. Se obtiene un polvo negro, que se disuelve en agua y en solución de carbonato sódico diluida, así como en ácido sulfúrico concentrado, con un color azul violeta.

Las fibras vegetales y celulosas regeneradas son teñidas, procedentes de baño neutro o ligeramente alcalino al carbonato sódico, conteniendo sulfato sódico, en matices de un azul marino, que se vuelven resistentes al lavado y a la acción de

- 15. la luz, por tratamiento con medios que ceden metales, especialmente con sales de cobre. Se obtienen matices de un azul marino, sólidos al lavado y a la acción de la luz, particularmente valiosos, si se tiñe algodón con este colorante, con arreglo a un procedimiento de tratamiento de cuprificación posterior en uno o dos baños, vg., según el procedimiento, con arreglo al cual las coloraciones producidas con el colorante, libre de metales, son posteriormente tratadas con soluciones acuosas que contienen productos de condensación-formaldehído básicos, a base de compuestos que, por lo menos, una vez presentan en la molécula la agrupación atómica



30.



o que, como ejemplo la cianamida, pueden transformarse fácilmente en tales compuestos y que contienen combinaciones de cobre hidrosolubles.

- De un modo análogo se puede preparar, conforme a las indicaciones de este Ejemplo, trisazocolorantes con propiedades semejantes, si se copula un diazocompuesto de la amina, indicada en la columna I del Cuadro siguiente, con el componente medio, indicado en la columna II, diazotando ulteriormente el aminoazocolorante así obtenido, copulándolo en medio alcalino con el monoazocolorante que se ha obtenido por copulación de un diazocompuesto de la amina indicada en la columna III, con ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico en medio ácido.
- 5.
- 10.

185910

185910



	I	II	III	Color de disolución en solución de carbonato sódico diluída	Color de disolución en ácido sulfúrico concentrado	Matiz de la coloración cuprifícada sobre algodón
1	<chem>Nc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem>	<chem>Cc1ccc(N)cc1C(=O)O</chem>	<chem>Nc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem>	azul rojizo	azul rojizo	azul marino verdoso
2	<chem>Nc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem>	<chem>Cc1ccc(N)cc1C(=O)O</chem>	<chem>Nc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem>	violeta azulado	gris azulado	azul marino rojizo
3	<chem>Nc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem>	<chem>Cc1ccc(N)cc1C(=O)O</chem>	<chem>Nc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem>	azul	gris negruzco	azul
4	<chem>Nc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem>	<chem>Cc1ccc(N)cc1C(=O)O</chem>	<chem>Nc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem>	azul rojizo	azul rojizo	azul
5	<chem>Nc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem>	<chem>Cc1ccc(N)cc1C(=O)O</chem>	<chem>Cc1ccc(N)cc1C(=O)O</chem>	azul violáceo	azul	azul rojizo
6	<chem>Nc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem>	<chem>Cc1ccc(N)cc1C(=O)O</chem>	<chem>Nc1ccc(O)cc1C(=O)O</chem>	azul violáceo	azul violáceo	azul marino



13 185910

EJEMPLO 2.

- En un baño tintóreo que consiste de 400 partes de agua, 8 partes de carbonato sódico anhidro, y 2 partes del colorante obtenible según el Ejemplo 1, párrafo 12, se introducen a 50^o, 100 partes de algodón, se hace subir la temperatura en el decurso de 20 minutos a 90-95^o, se adicionan 30 partes de sulfato sódico cristalizado y se tinte durante 30 minutos a 90-100^o. Seguidamente se hace enfriar a aproximadamente 70^o, y se procede ulteriormente con arreglo a a), b), ó c).
- 5.
10. a).- La coloración es aclarada con agua fría, y tratada en un baño que contiene 4000 partes de agua, 3 partes de sulfato de cobre cristalizado, y 1 parte de ácido acético, durante media hora a 50^o. Seguidamente se aclara y se seca. Se obtiene una coloración de un azul marino, de buena solidez a la luz y de muy buenas solideces a la humedad.
15. b).- Al baño tintóreo, enfriado a alrededor de 70^o, se adicionan 4 partes de tartrato de cobre sódico complejo de reacción más o menos neutra, cuprificando durante media hora a aproximadamente 80^o, lavando la coloración con agua fría.
20. En caso deseado puede enjabonarse la coloración por tratamiento posterior durante media hora, en un baño que contiene 5 g de jabón de Marsella y 2 g de carbonato sódico anhidro por litro de agua. Se obtiene una coloración de un azul marino, de buena solidez a la luz y de buenas solideces a la humedad.
25. c).- La coloración es aclarada con agua fría y seguidamente tratada posteriormente durante $\frac{1}{2}$ hora a 20^o, en una solución que se prepara por disolución de 4,5 partes del producto de condensación hidrosoluble a base de diciandiamidina y formaldehído, 1,5 partes de acetato de cobre, y 6 partes de solución de amoníaco acuosa concentrada en 3000 partes de
- 30.



agua, y por adición de 2 partes de carbonato sódico anhidro a la solución conteniendo tetramina-cobre-II-acetato. Seguidamente se aclara y seca. Se obtiene una coloración de un azul marino que se distingue por buena solidez a la luz, y muy buenas solideces a la humedad.

5.

Como es natural, que da 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.

NOTA

185910

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente No. 28630, depositada en SUIZA en fecha 19 de Noviembre de 1947, y se declara como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

15.

1A.- Procedimiento para la preparación de nuevos trisazo-colorantes, caracterizado esencialmente por el hecho de copular un diazocompuesto de una amina de la fórmula general

20.



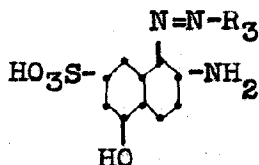
en la cual significan R_1 un radical de benzol, libre de grupos sulfácidos, que contiene un grupo hidroxilo y, en posición-orto con respecto a éste, un grupo carboxilo, y R_2 un radical de benzol, libre de grupos sulfácidos, en el cual el grupo azo

25.



y el grupo amino diazotable están en posición-1,4 uno con respecto al otro, y que presenta en posición-orto con respecto al grupo amino diazotable un grupo alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono, o un grupo carboxi-alcoxi con 2 a 3 átomos de carbono, en medio alcalino, con un monoazocolorante de la fórmula general

5.



185910

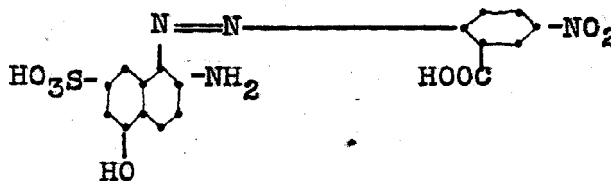
10.

en la cual R_3 significa un radical de benzol, libre de grupos sulfácidos, que contiene en posición-orto con respecto al grupo azo un grupo carboxilo, o un grupo carboxi-alcoxi con 2 a 3 átomos de carbono y, además, un grupo nitro.

15.

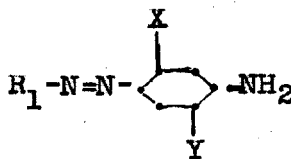
2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado esencialmente por el hecho de que se elige como componente de copulación el monoazocolorante de la fórmula

20.



3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a y 2a, caracterizado esencialmente por el hecho de que se elige como diazocomponente una amina de la fórmula general

25.



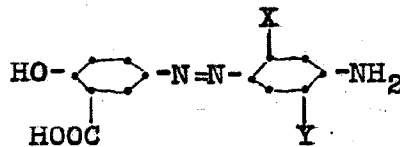
30.

13 NO



5. en la cual R_1 significa un radical de benzol, libre de grupos sulfácidos, que contiene un grupo hidroxilo, y en posición-o con respecto a éste, un grupo carboxilo, simbolizando X hidrógeno, alcoxi, o alquilo, e Y un grupo alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono, o un grupo carboxi-alcoxi con 2 a 3 átomos de carbono.

10. 4a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a a 3a, caracterizado esencialmente por el hecho de que se elige como diazocomponente una amina de la fórmula general



185910

15. en la cual significa X hidrógeno, alcoxi o alquilo, e Y un grupo alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono, o un grupo carboxi-alcoxi con 2 a 3 átomos de carbono.

20. 5a.- Procedimiento para la preparación de nuevos trisazo-colorantes.

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

Madrid, a 13 de Noviembre de 1948.

CIBA Sociéte Anonyme.

p.a. JAIME ISERN

D. P.