

189333

CERTIFICADO  
DE  
ADICION



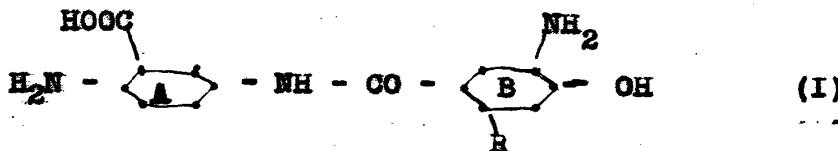
por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 185.209" (Procedimiento para la preparación de poliazocolorantes cuprificables), a favor de la firma suiza J.R. GEIGY S.A., domiciliada en Basilea (Suiza).

189333

## MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente Nº 185.209 han sido descritos valiosos poliazocolorantes cuprificables amarillos, hasta pardocamarillentos; los cuales son obtenidos por acoplamiento de 1 mol de una diamina tetrazotada de la fórmula general I

5.



en la cual significa

10.

R hidrógeno, halógeno, un grupo metilo, o un grupo alcoxi, con 2 moles de derivados iguales o diferentes, aptos para la copulación, de un ácido beta-cetocarboxílico. Dichos colorantes se distinguen por su buena solidez a la luz de las coloraciones posteriormente cuprificadas, principalmente por sus buenas solideces

15.

al agua y al lavado.



949

189333

Ahora bien, ulteriormente se ha encontrado que se puede llegar a nuevos poliazocolorantes cuprificables, que se distinguen igualmente por muy buenas solidez a la humectación de las coloraciones posteriormente cuprificadas, presentando además un deseado matiz

5. copula 1 mol de la diamina tetrazotada de la fórmula general I en sucesión potestativa, por una parte, con 1 mol de un derivado apto para la copulación de un ácido beta-cetocarboxílico y, por la otra, con un mol de un ácido naftolsulfónico que copule en posición
10. vecina al grupo hidroxilo, cuyo ácido puede contener ulteriores substituyentes, usuales en estos componentes de copulación, e igualmente grupos azo. En los nuevos azocolorantes puede -según la sucesión de la copulación- estar engarzado el radical del ácido naftolsulfónico, tanto con el anillo bencénico A, como igualmente
15. B, por el puente azo.

Como derivados adecuados, aptos para la copulación, de un ácido beta-cetocarboxílico, entran en consideración particularmente las arilidas del ácido acetoacético, y 5-pirazolonas que, por lo demás, pueden contener los substituyentes usuales en estos componentes de copulación. A título de ejemplos, se citan:

20. a) Arilidas de ácido acetoacético: Anilida de ácido acetoacético, anilida de ácido 2-metoxi-acetoacético, anilida de ácido 4-etoxi-acetoacético, anilida de ácido 4-amino-acetoacético, anilida de ácido 2-metoxi-4-aminoacetoacético, anilidas de ácido
25. 2-, 3-, 6 4-cloroacetoacético, anilidas de ácido 2-, 3-, 6 4-metil-acetoacético, anilida ácido sulfónica de ácido 2-metoxi-acetoacético.
- b) 5-pirazolonas: 3-metil-5-pirazolona, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-aminofenil)-3-fenil-5-pirazolona, 1-(4'-, 3'-, 6 2'-clorofenil)-3-metil-
- 30.



AGU. 10

189333

-5-pirazolona, 1-(4'-metil-fenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-sulfo-fenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-amino-3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona.

5. Un componente de copulación que influye de un modo particularmente favorable en la aptitud de desarrollarse sobre las fibras celulósicas del referido grupo, es la 1-(4'-amino-fenil)-3-metil-5-pirazolona, que suministra un grupo de colorantes particularmente valiosos.

10. Como ácidos naftolsulfónicos apropiados que copulan en posición vecina al grupo hidroxilo, se citan a título de ejemplo los ácidos 1,4-, 1,5-, 2,4-, 2,6-, 2,7-naftolsulfónicos; como ácidos naftolsulfónicos substituidos, utilizables conforme al invento, entran principalmente en cuenta los ácidos aminonaftolsulfónicos, o respectivamente, sus derivados modificados en el

15. nitrógeno, vg. el ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico y sus N-acetil, ó N-benzoilderivados, ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-(4'-aminofenil)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácidos 2-acetilamino-, o respectivamente, 2-benzoilamino-6-oxinaftalin-8-sulfónico, ácido 1-acetilamino-8-oxinaftalin-4-sulfónico,

20. ácido 2-acetilamino-5-oxinaftalin-1-sulfónico, y como ácidos naftolsulfónicos conteniendo grupos azo los monoazocolorantes obtenibles por medio de copulación ácida de ácidos aminonaftolsulfónicos, especialmente del ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, por ejemplo ácido 1-(4'-oxi-3'-carboxi-fenil-azo-(1'))-2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 1-(4'-nitro-2'-carboxi-fenil-azo-(1'))-2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico.

25.

30. Los nuevos poliazocolorantes cuprificables, de preferencia deben contener sólo un grupo sulfácido. Constituyen polvos pardos que se disuelven en el agua con un color pardo, y que tñen fibras de celulosa natural o regenerada del baño tintéreo, conteniendo



189333

sal Glauber, en matices que varían del anaranjado al pardo-rojizo, que por cuprificación se convierten en un pardo-rojizo sólido al lavado y a la luz.

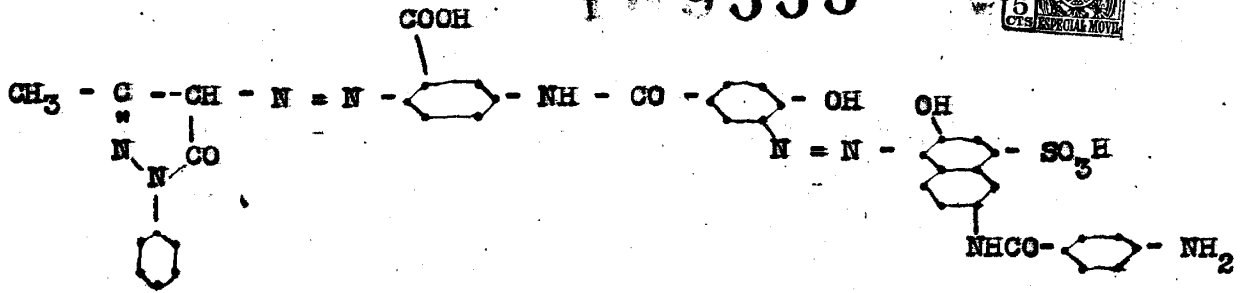
5. La cuprificación de los poliazocolorantes conforme al invento puede tener lugar en el baño tintóreo, o en un baño fresco con las usuales sales de cobre, vg., con sulfato de cobre o acetato de cobre, en medio neutro, o débilmente ácido. Eventualmente pueden utilizarse, asimismo, compuestos de cobre resistentes a los álcalis, como son obtenidos por ejemplo en la transformación de sulfato de cobre con tartrato sódico en baño de sosa alcalino.
- 10.

- Los siguientes Ejemplos reproducen unas cuantas formas de ejecución del procedimiento, aunque sin limitarlo en modo alguno. Las partes son partes en peso, y las temperaturas en grados Celsius. La relación entre partes en peso y partes en volumen es la de kilogramos a litros.
- 15.

EJEMPLO 1.

- 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 en frío, bajo agitación, a gotas en 40 partes de ácido clorhídrico concentrado y 80 partes de agua. Después de neutralizado el exceso de ácido mineral mediante bicarbonato sódico, se copula el tetrazocompuesto con 17,4 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, disueltas en 200 partes de agua y 20 partes de bicarbonato sódico. Seguidamente se hace afluir al producto intermedio una disolución acuosa de 35,8 partes de ácido 2-(4'-aminobenzoil-amino)-6-oxinaftalín-8-sulfónico, 20 partes de sosa, y 150 partes de piridina. Después de una agitación de varias horas, a temperatura interior, el disazocolorante formado de la fórmula
- 20.
- 25.

129333



5.

es precipitado con sal, separado por filtración, y secado. Constituye un polvo pardo oscuro, que se disuelve en el agua y en ácido sulfúrico concentrado con un color pardo-rojizo. Tíñe las fibras de algodón y lana celulósica, posteriormente cuprificado, en matices pardos de una muy buena solidez a la mejadura y a la luz.

10.

Si se emplea en este Ejemplo, en lugar de las 35,8 partes de ácido 2-(4'-aminobenzoilamino)-6-oxinaftalin-8-sulfónico, 35,8 partes de ácido 2-(3'-aminobenzoilamino)-6-oxinaftalin-8-sulfónico, 39,25 partes de ácido 2-(3'-amino-4'-clorobenzoilamino)-6-oxinaftalin-8-sulfónico, 28,1 partes de ácido 2-acetilamino-6-oxinaftalin-8-sulfónico, ó 34,3 partes de ácido 2-benzoilamino-6-oxinaftalin-8-sulfónico, se obtienen colorantes con propiedades similares.

15.

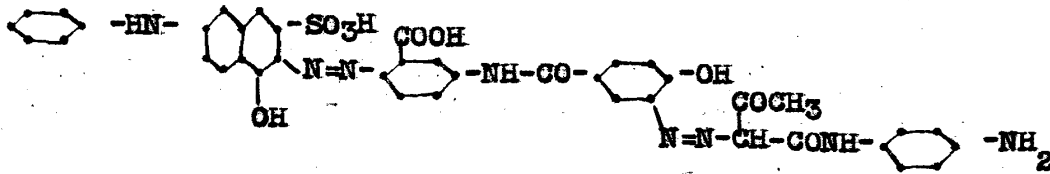
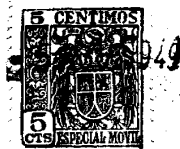
EJEMPLO 2.

20.

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 y transformado por copulación unilateral con 31,5 partes de ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, disueltas en 400 partes de agua y 20 partes de sosa, en el producto intermedio, y convertidas, después de terminada la copulación, con 19,2 partes de anilida de ácido 4-aminoacetoacético, las cuales han sido disueltas con 5 partes de sosa en 200 partes de agua, por copulación en el disazocolorante. El colorante obtenido, de la fórmula

25.

189333



5. es segregado mediante sal común, separado por filtración, y secado. Constituye un polvo negro parduzco, que se disuelve en agua y ácido sulfúrico concentrado, con color rojo y que tinte fibras de algodón y lana celulósica, posteriormente cuprificado, en matices pardos de muy buenas solidez. Si se emplea en lugar
10. de las 19,2 partes de anilida de ácido 4-aminoacetoacético como segundo componente de copulación, 17,7 partes de anilida de ácido acetoacético, ó 23,4 partes de anilida de ácido 4-acetilaminoacetoacético, se obtienen similares colorantes pardos con propiedades de la misma buena calidad.

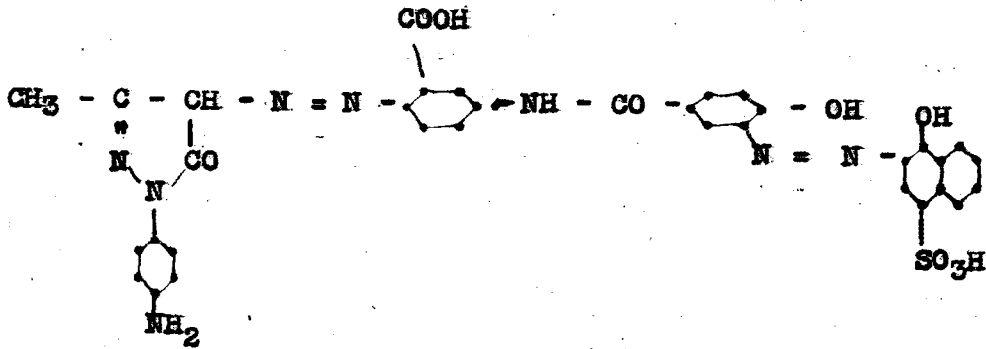
15. EJEMPLO 3.

- 28,7 partes de ácido 1-(3'-amino-4'-oxibenzoilamino)-4-amino-benzol-3-carboxílico son tetrazotadas conforme al mismo procedimiento, en el que, como se indica en el Ejemplo 1, el exceso de ácido mineral es neutralizado con bicarbonato sódico y, seguidamente,
20. transformado por copulación con 18,9 partes de 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, disueltas en 200 partes de agua en presencia de 20 partes de bicarbonato sódico, en el producto intermedio. Después de terminada la copulación, se hace seguidamente afluir una solución acuosa de 22,4 partes de ácido 1-oxinaftalin-4-sulfónico,
25. 20 partes de sosa, y 150 partes de piridina. Después de una agitación de varias horas ha quedado terminada la copulación, y el diazocolorante formado, de la fórmula



189333

5.



10.

es segregado con sal común, aislado y secado. Constituye un polvo pardo oscuro, que se disuelve en el agua con un color verde oliva parduzco sucio, y en ácido sulfúrico concentrado con un color rojo. Las fibras celulósicas son teñidas en matices pardos que presentan, después de tratados con sales de cobre, excelentes solideces.

15.

Si se substituye en este Ejemplo las 22,4 partes del ácido 1-oxinaftalin-4-sulfónico por 22,4 partes de ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico, se obtiene un colorante semejante con las mismas buenas propiedades.

EJEMPLO 4:

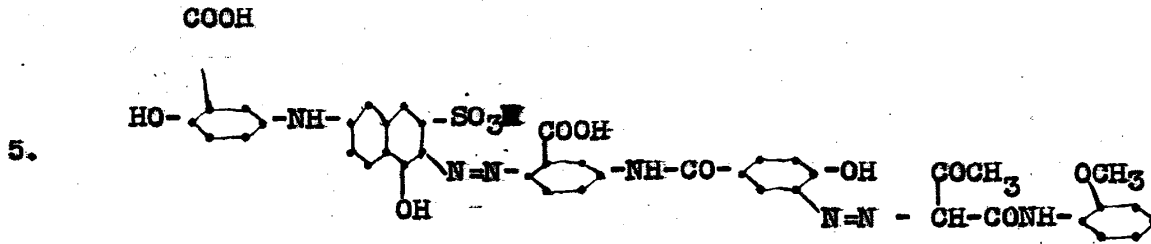
20.

28,7 partes de ácido 1-(3'-amino-4'-oxibenzolamino)-4-amino-benzol-3-carboxílico, son tetrazotadas como se indica en el Ejemplo 1, y neutralizado el ácido mineral excedente con sosa. El tetrazo-compuesto obtenido es convertido con 37,5 partes de ácido 2-(4'-oxi-3'-carboxifenilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, disueltas en

25.

300 partes de agua, en presencia de 20 partes de sosa, en el producto intermedio unilateral, y transformado después de terminada la copulación, por copulación con 20,7 partes de anilida de ácido 2-metoxi-acetoacético, y una adición ulterior de 5 partes de sosa, en el disazocolorante. El colorante obtenido de la fórmula

189333



10. es precipitado mediante sal común, separado por filtración, y secado. Constituye un polvo negro parduzco, que se disuelve en agua con un encarnado que tira al violeta, y en ácido sulfúrico concentrado en un color rojo-vino. Las fibras celulósicas son teñidas en matices pardos, que por tratamiento posterior con sales de cobre, presentan muy buenas solidez totales.

15. De emplearse en lugar de las 37,5 partes de ácido 2-(4'-oxi-3'-carboxifenilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, como componente inicial 35,9 partes de ácido 2-(3'-carboxifenilamino)-8-oxinaftalin-6-sulfónico, es obtenido un colorante similar de las mismas buenas propiedades.

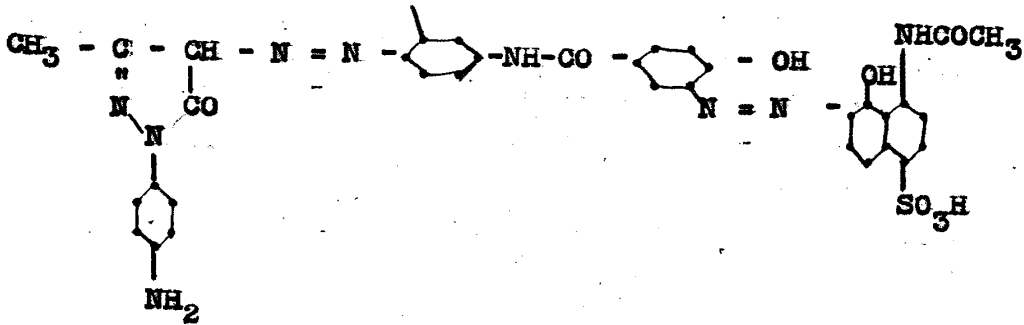
20. EJEMPLO 5.

25. El producto intermedio, obtenido por copulación del tetrazo-compuesto de 28,7 partes de ácido 1-(3'-amino-4'-oxibenzoilamino)-4-aminobenzol-3-carboxílico con 18,9 partes de 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona de acuerdo con el procedimiento de Ejemplo 3, es transformado por copulación en presencia de 20 partes de sosa y 150 partes de piridina, con 28,1 partes de ácido 1-acetilamino-8-oxinaftalin-4-sulfónico en el disazocolorante. El colorante obtenido de la fórmula

189333



COOH



10. es precipitado con sal común, aislado y secado. Constituye un polvo pardo oscuro, que se disuelve en agua con color pardo-rojizo, y en ácido sulfúrico concentrado con un color rojo-parduzco, y que tinte las fibras celulósicas en matices pardos. Por medio de un tratamiento posterior con sales de cobre, son obtenidas coloraciones de notable solidez a la mojadura y a la luz.

15. Si se substituye el componente intermedio de 28,7 partes de ácido 1-(3'-amino-4'-oxibenzoilamino)-4-aminobenzol-3-carboxílico por 31,7ppartes de ácido 1-(3'-amino-4'-oxi-5'-metoxibenzoilamino)-4-aminobenzol-3-carboxílico, o por 32,15 partes de ácido 1-(3'-amino-4'-oxi-6'-clorobenzoilamino)-4-aminobenzol-3-carboxílico, sob obtenidos semejantes colorantes con idénticamente buenas propiedades de solidez.

20.

EJEMPLO 6.

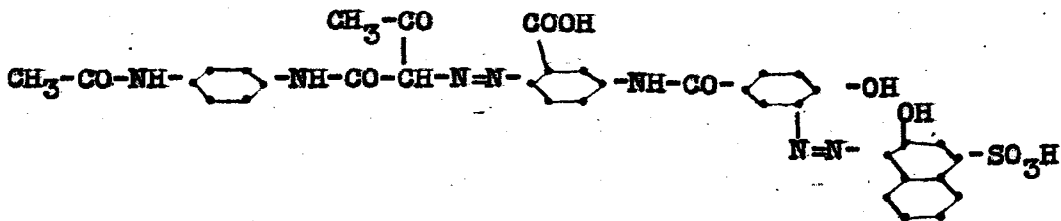
25. 28,7 partes de ácido 1-(3'-amino-4'-oxibenzoilamino)-4-aminobenzol-3-carboxílico son tetrazotadas conforme al mismo procedimiento como se indica en el Ejemplo 1, neutralizándose el exceso de ácido mineral con sosa, efectuándose seguidamente la conversión con 23,4 partes de anilida de ácido 4-acetilaminoacetoacético, disueltas en 200 partes de agua, en presencia de 20 partes de bicarbonato sódico, en el producto intermedio. Después de terminada la copula-



189333

ción, se hace luego afluir una solución acuosa de 22,4 partes de ácido 2-oxinaftalin-4-sulfónico, 20 partes de sosa, y 150 partes de piridina. Después de una agitación de varias horas, a temperatura ambiente, ha quedado terminada la copulación, y el disazocolorante formado, de la fórmula

5.



10.

es precipitado con sal común, separado por absorción, y secado. Constituye un polvo negro parduzco, que se disuelve en agua con color pardo, y en ácido sulfúrico conc. con un pardo que tira al verde oliva, y que tinte las fibras de celulosa natural o regenerada, posteriormente cuprificadas, en matices pardos de muy buenas solidez.

15.

Si se utiliza, en lugar de las 23,4 partes de anilida de ácido 4-acetilaminoacetoacético, 9,8 partes de 3-metil-5-pirazolona, ó 24,3 partes de 1-(4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, se obtienen semejantes colorantes pardos con idénticas buenas propiedades.

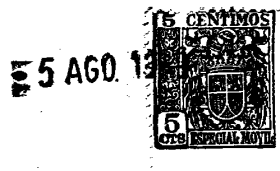
20.

EJEMPLO 7.

En un baño tintóreo se disuelven 2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 5, en 3000 partes de agua, y 2 partes de sosa. Se introducen a 40-50°, 100 partes de algodón, calentando dentro de 30 minutos a 90-95°, adicionando 30 partes de sulfato sódico, y se tinte durante 45 minutos a esta temperatura. Después de este lapso de tiempo, es aclarada la mercancía teñida en frío y tratada posteriormente en baño nuevo con 2 partes de sulfato

25.

30.



189333

de cobre cristalizado en 2000 partes de agua, y 2 partes de ácido acético al 30 %, a 70°, durante 30 minutos. Se lava y seca del modo usual. El algodón queda teñido en matices pardos de eminentes solidez.

5. En el Cuadro siguiente se cita, para dilucidar ulteriormente el presente invento, un número de ejemplos, a cuyo efecto coincide el procedimiento de preparación con el que se ha descrito en los ejemplos anteriores. Se indican en las columnas: primera, la diamina; segunda, el primer componente de copulación; y en la
10. tercera, el segundo componente de copulación.

Nº	Diamina conforme a la fórmula I	Primer componente de copulación	Segundo componente de copulación	Matiz de la coloración cu-prificada sobre fibras celulósicas
1	Acido 1-(3'-amino-4'-oxibenzoilamino)-4-aminobenzol-3-carboxílico	1-(4'-aminofenil)-3-fenil-5-pirazolona	Acido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	Burdeos tirando al pardo
2	"	"	Monoazo de ácido 5-amino-2-oxibenzoil-1-carboxílico ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	Pardo-violeta
3	"	"	Monoazo de ácido 5-nitro-2-aminobenzoico ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	"
4	"	ácido 2-acetilamino-6-oxinaftalin-8-sulfónico	anilida de 4-metilsulfon-acético	Pardo
5	"	ácido 1-acetilamino-8-oxinaftalin-4-sulfónico	"	"

189333



No.	Diamina conforme a la fórmula I	Primer componente de copulación	Segundo componente de copulación	Matiz de la coloración cu- prificada sobre fi- bras celu- lósicas
6	Ácido 1-(3'-amino-4'-oxi-6'-cloro-benzoilamino)-4'-aminobenzol-3'-carboxílico	1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona	Ácido 2-acetilamino-5-oxinaftalin-1-sulfónico	Pardo
7	ácido 1-(3'-amino-4'-oxi-6'-metoxi-benzoilamino)-4'-aminobenzol-3'-carboxílico	1-(4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona	ácido 2-(4'-aminobenzoilamino)-6-oxinaftalin-8-sulfónico	"
8	ácido 1-(3'-amino-4'-oxibenzoilamino)-4'-aminobenzol-3'-carboxílico	"	ácido 1-oxinaftalin-5-sulfónico	"
9	"	1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona	ácido 2-(4'-oxi-3'-carboxifenilamino)-8-oxinaftalin-6-sulfónico	"
10	"	"	ácido 2-(4'-aminobenzoilamino)-8-oxinaftalin-6-sulfónico	"
11	"	Anilida de ácido 4-cloroacético	ácido 2-benzoilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	Pardo amarillento
12	"	anilida de ácido 2-cloroacético	"	"
13	"	anilida de ácido 2-etoxiacético	ácido 2-acetilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	"
14	ácido 1-(3'-amino-4'-oxi-6'-metilbenzoilamino)-4'-aminobenzol-3'-carboxílico	Anilida de acetoacético	Ácido 1-oxinaftalin-4-sulfónico	"
15	"	"	ácido 1-oxinaftalin-5-sulfónico	"

189333 E 5 AG



Nº	Diamina conforme a la fórmula I	Primer componente de copulación	Segundo componente de copulación	Matiz de la coloración cuprificada sobre fibras celulósicas
16	ácido 1-(3'-amino-4'-oxi-6'-metilbenzoilamino)-4-aminobenzol-3-carboxílico	Anilida de acetoacético	ácido 2-oxinaftalín-4-sulfónico	Pardo-amarillento
17	"	"	ácido 2-oxinaftalín-6-sulfónico	"
18	"	"	ácido 2-oxinaftalín-7-sulfónico	"
19	ácido 1-(3'-amino-4'-oxi benzoilamino)-4-aminobenzol-3-carboxílico	azo Mono/ de ácido 5-amino-2-oxi benzol-1-carboxílico ácido 2-amino-5-oxi-naftalín-7-sulfónico	anilida 4-acetil-acetoacética	Pardo
20	"	"	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	"
21	ácido 1-(3'-amino-4'-oxi-5'-metoxi-benzoilamino)-4-aminobenzol-3-carboxílico	1-(4'-amino-fenil)-3-metil-5-pirazolona	ácido 1-acetil-amino-5-oxinaftalín-7-sulfónico	"
22	"	3-metil-5-pirazolona	ácido 2-acetil-amino-6-oxinaftalín-8-sulfónico	"
23	ácido 1-(3'-amino-4'-oxi benzoilamino)-4-aminobenzol-3-carboxílico	"	"	"
24	"	"	ácido 1-oxinaftalín-4-sulfónico	"
25	"	1-(4'-amino-3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	ácido 2-benzoil-amino-5-oxinaftalín-7-sulfónico	"

189333



Nr	Diamina conforme a la fórmula I	Primer componente de copulación	Segundo componente de copulación	Matiz de la coloración cuprificada sobre fibras celulósicas
26	ácido 1-(3'-amino-4'-oxibenzoil-amino)-4-amino-benzol-3-carboxílico	1-(4'-amino-3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	ácido 2-benzoil-amino-6-oxinaftalin-8-sulfónico	Pardo
27	"	"	ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	"
28	"	anilida metilacetocética	ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico	"

15. 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.

NOTA

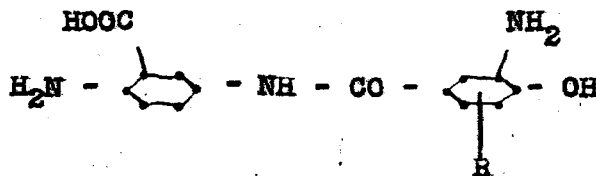
20. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de propiedad dimanantes de la patente de adición Nº 36917, depositada en SUIZA en fecha 6 de Agosto de 1948; y se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

25. 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 185.209 (Procedimiento para la preparación de poliazocolorantes cuprificables), caracterizadas por el hecho de copular 1 mol de

189333



una diamina tetrazotada de la fórmula general



5.

en la R significa hidrógeno, halógeno, un grupo metilo o alcoxi, en cualquier sucesión, por una parte con 1 mol de un derivado apto para la copulación de un ácido beta-cetocarboxílico, y por la otra, con 1 mol de un ácido naftolsulfónico que copula en posición vecina al grupo hidroxilo, el cual puede contener substituyentes ulteriores, usuales en estos componentes de copulación y, asimismo, grupos azo.

10.

2.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 185.209 (Procedimiento para la preparación de poliazocolorantes cuprificables).

15.

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

20.

Madrid, a 5 de Agosto de 1949.

J.R. GEIGY A.-G.

p.a.

JAIME BERG

p. d.