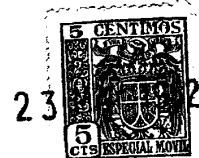


203643



P A T E N T E

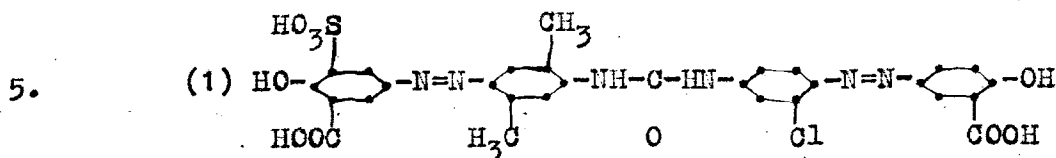
D E

203648 I N V E N C I O N

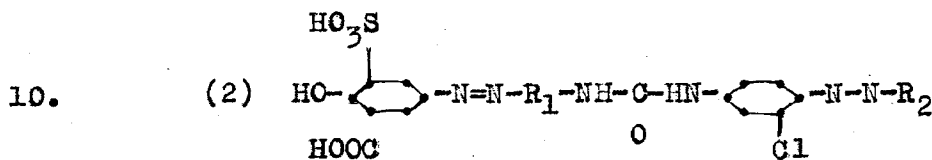
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE LA UREA ASIMÉTRICOS DE MONOAZOCOLORANTES" a favor de la firma suiza, CIBA, Société Anonime, de Basilea (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a nuevos derivados de urea asimétricos de monoazocolorantes que, como por ejemplo, el derivado de la urea de la composición



contienen un solo grupo sulfácico y que corresponden a la fórmula general



en la cual R₁ significa un radical bencénico, en el que los grupos -N=N- y -NH- están en posición-p uno con respecto al otro, representando R₂ un radical de un ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico enlazado en posición-4 con el grupo azo.

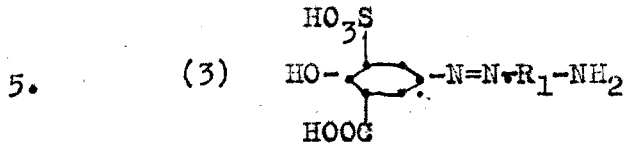
15.



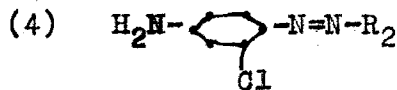
203643

23

Los derivados de urea de la fórmula (2) pueden ser obtenidos, de modo que se trata dos monoazocolorantes que corresponden a las fórmulas



y



10. en la cual R_1 y R_2 tienen el significado indicado, con fósforo, a cuyo efecto se determinan las materias de partida de manera que el derivado de la urea asimétrico que se va formando contiene un solo grupo sulfúrico.

15. Los monoazocolorantes de la fórmula (3) pueden prepararse por copulación de ácido 4-amino-1-oxibenzol-2-carboxílico-6-ácido-sulfónico diazotado, con una amina de la serie de los bencenos ($\text{H}-\text{R}_1-\text{NH}_2$) que copula en posición-p con respecto al grupo amino, como por ejemplo, aminobenzol, 1-amino-2- o -3-metilbenzol, 1-amino-2,5-dimetilbenzol, 1-amino-3,5-dimetilbenzol, 1-amino-2- o -3-metoxibenzol, 1-amino-2,5-dimetoxi- o -dietoxibenzol, 1-amino-2-etoxi-5-metoxibenzol, 1-amino-2-propiloxi-5-metoxi-benzol, 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol.

20. La copulación del ácido 4-amino-1-oxibenzol-2-carboxílico-6-ácido-sulfónico diazotado con las aminas de la fórmula $\text{H}-\text{R}_1-\text{NH}_2$, tiene lugar del modo, de suyo conocido, en medio ligeramente ácido, por ejemplo, acético. Aminas difíciles de copular, como por ejemplo, aminobenzol, son copuladas, ventajosamente, en forma de los llamados ácidos omega-metansulfónicos y el grupo omega-metansulfúrico es posteriormente otra vez disociado.

30. Los monoazocolorantes de la fórmula (4) que en el pre

203643



- sente procedimiento sirven, asimismo, como materias de partida, pueden obtenerse, de modo que se copula 1-amino-2-cloro-4-nitro-benzol-diazotado, o 1-amino-2-cloro-4-acetilamino-benzol diazotado, con ácido, o 1-amino-2-cloro-4-acetilamino benzol diazotado, con ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico o, eventualmente, con uno de sus productos de substitución, apto para la copulación, convirtiendo, en el monoazocolorante así obtenido, el grupo nitro o -acilamino que se encuentra en posición-p con respecto al grupo azo, en el grupo-NH₂-.
- 5.
10. Con referencia a la preparación de los monoazocolorantes de la fórmula (4) aún se menciona que las copulaciones con los ácidos oxicarboxílicos tienen lugar, convenientemente, en medio alcalino, por ejemplo, -alcalino, -alcalinotérreo, o -alcalino hidróxido magnésico. La conversión por reducción
15. de los nitromonoazocolorantes en los aminomonoazocolorantes, tiene que llevarse a cabo, desde luego, bajo tales condiciones, que no es atacado el grupo azo, por ejemplo, mediante sulfuro o hidrosulfuro amónico o alcalino a temperatura moderadamente aumentada. La saponificación de colorantes que
20. tienen grupos acilamino puede tener lugar, por ejemplo, por calentamiento en solución de hidróxido alcalino diluida o en ácido mineral diluido.
25. La copulación de los aminomonoazocolorantes de las fórmulas (3) y (4) en el derivado de urea asimétrico mediante fósgeno, se efectúa convenientemente en medio acuoso, a cuyo efecto resulta ventajoso, utilizar los colorantes en forma de sus sales alcalinas y adicionar a la mezcla de fosgenación agentes fijadores de ácidos, como por ejemplo, un carbonato alcalino, acetato alcalino, o un orto- o pirofosfato alcalino,
30. con la finalidad de quedar, en virtud de la acción también de



203643

dichas adiciones, dentro de la zona-PH particularmente favorable para la rosgenación, situada aproximadamente entre 9,5 y 5,5.

5. Los nuevos colorantes, obtenibles con arreglo al presente procedimiento, correspondientes a la fórmula (2), explicada al principio, resultan apropiados, ante todo, para el teñido y estampado de materiales que contienen celulosa, como algodón, lino, seda artificial o lana celulósica a base de celulosa regenerada. Las coloraciones obtenibles con los nuevos colorantes sobre estos materiales fibrosos, conforme a los usuales métodos de tintura directa, por ejemplo, bajo adición de sulfato sódico y carbonato sódico, se distinguen por sus buenas propiedades de solidez y muy buena aptitud para el mordentado.

10. Pero coloraciones particularmente valiosas que se distinguen por muy buena solidez a lavado y a la acción de la luz son obtenidas, si se trata los colorantes sobre la fibra, o en parte sobre la fibra, y parcialmente en el baño tintóreo, con medios que ceden metales. Con ventaja puede aplicarse por ejemplo el procedimiento de la patente francesa 809.893, según el cual, en el mismo baño, primero, es teñido, y, seguidamente, efectuado el tratamiento con medios que desprenden metales. Como medios que ceden metales entran aquí en consideración, de preferencia, medios que ceden cobre y, particularmente, aquellos que resultan resistentes frente a soluciones alcalinas, como tartratos de cobre complejos.

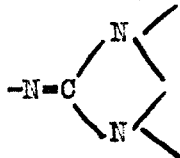
15. Muy valiosas coloraciones son obtenidas, asimismo, si se trabaja según el procedimiento, de acuerdo con el cual coloraciones o estampaciones realizadas con colorantes exentos de metales, son posteriormente tratadas con tales soluciones

30.



203643

acuosas que contienen productos de condensación-aldehído a base de compuestos que presentan, a lo menos, una vez, la agrupación atómica



10.

en la molécula, o que, como cianamida, pueden transponerse fácilmente en compuestos de esta índole y que contienen compuestos de cobre hidrosolubles. Tales procedimientos están descritos, por ejemplo, en la memoria de la patente española nº 174.110.

En los siguientes ejemplos significan las partes, partes en peso; los por cientos, por cientos en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

15. 17,25 partes de 1-amino-2-cloro-4-nitrobenzol son diazotadas del modo conocido y copuladas con 13,8 partes de ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico en solución ligeramente alcalina. Seguidamente se hace afluir una solución de 9,2 partes de sulfhidrato sódico en 50 partes de agua, agitando a 60-70° hasta que queda terminada la reducción del grupo nitro. 29.1 partes del aminoazocolorante segregado y secado, o una correspondiente cantidad de pasta de filtración, son disueltas con 35,1 partes de ácido 4-amino-2-metil-4'-oxi-1.1'-azobenzol-3'-sulfónico-5'-ácido carboxílico, bajo adición de carbonato sódico, hasta la reacción perceptible marcadamente alcalina, en 2.000 partes de agua, siendo tratadas a 35 -40° en presencia de acetato sódico como agente fijador de ácido, tanto tiempo con fósgeno, hasta que ya no puede comprobarse ningún grupo amino. El colorante totalmente segregado es filtrado y secado.
- 20.
- 25.
- 30.

203643 23 MA



5. Forma un polvo pardo amarillento que se disuelve en agua con color anaranjado y que tiñe algodón y celulosa regenerada en hermosos matices amarillos de buena solidez a la humedad y a la acción de la luz, y muy buena aptitud para el mordentado neutro y alcalino. Según el procedimiento de cuprificación posterior en uno o dos baños, son obtenidos con este colorante tonos de un matiz algo más rojizo de muy buena solidez a la humedad y a la luz.

10. Si se emplea, en vez de ácido 4-amino-2-metil-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3'-sulfónico-5'-ácido carboxílico, el ácido 4-amino-2-metoxi-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3'-sulfónico-5'-ácido carboxílico para la preparación del derivado de urea asimétrico, entonces se obtiene un colorante con iguales buenas propiedades que sobre algodón, de modo directo y cuprificado, da unos tonos de matiz algo más rojizo.

EJEMPLO 2.

20. 11,64 partes del aminoazocolorantes que es obtenido según el Ejemplo 1, párrafo 1, por copulación de 1-amino-2-cloro-4-nitrobenzol diazotado con ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico y subsiguiente reducción del grupo nitro, y 7,62 partes del aminoazocolorante a base de ácido 4-amino-1-oxibenzol-2-carboxílico-6-ácido-sulfónico diazotado y 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol son disueltas en 1000 partes de agua, como sal sódica, añadiéndose como substancia también 20 partes de pirofosfato sódico cristalizado e incorporando en esta solución, 25. bajo agitación, a 30°, tésgeno. Cuando el valor -pH de la mezcla reaccional haya bajado a 5,5, se pone, por adición de solución de hidróxido sódico, otra vez a un valor -pH de 9,5 y se continúa incorporando tésgeno, hasta que ya no puede 30. probarse ningún grupo amino.



203643

El nuevo colorante es separado por filtración de la mezcla reaccional, entonces ácida, como precipitación gelatinosa, verde. Es segregado de solución acuosa, ligeramente alcalina, como sal sódica o amónica por adición de cloruro sódico, separado por filtración, y secado. Forma un polvo de color pardo claro, que se disuelve en agua con color amarillo y que tiñe algodón y fibras de celulosa regenerada en matices amarillos de buenas propiedades de solidez y buena aptitud para el mordentado alcalino y neutro.

5.

10.

Si se tiñe según el procedimiento de cuprificación posterior en uno o dos baños, se obtienen igualmente matices amarillos bien aptos para el mordentado de muy buena solidez a humedad y luz.

EJEMPLO 3.

15.

29,1 partes de ácido 4-amino-2-cloro-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3'-carboxílico, preparado con arreglo al Ejemplo 1, párrafo 12, y 36,5 partes de ácido 4-amino-2,5-dimetil-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3'-carboxílico-5'-ácido sulfónico son tratadas con fósforo, del modo descrito en el Ejemplo 1, hasta la desaparición de los grupos amino. El colorante segrega

20.

do y secado, forma un polvo pardo que se disuelve en agua con color anaranjado, y que tiñe algodón y celulosa regenerada en hermosos matices amarillos de buena solidez a humedad y luz y muy buena aptitud para el mordentado neutro y alcalino.

25.

Conforme al procedimiento de cuprificación posterior en uno o dos baños, se obtienen tonos de un matiz algo más rojizo, de muy buena solidez a la humedad y a la luz.

30.

Si se utiliza, en vez del ácido 4-amino-2,5-dimetil-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3'-carboxílico-5'-ácido sulfónico, el ácido 4-amino-2,5-dimetoxi-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3'-carboxi

203643

23 MAY 5



lico-5'-ácido sulfónico, para la preparación del derivado de urea asimétrico, se obtiene un colorante con las mismas buenas propiedades que -directo y cuprificado- suministra matices algo más rojos.

5.

EJEMPLO 4.

En un baño tintóreo de 4.000 partes de agua que contiene 2 partes de carbonato sódico anhidro y 0,6 partes del colorante obtenible según el Ejemplo 3, se introduce a 50°, 100 partes de algodón, se hace subir, paulatinamente, la temperatura hasta ebullición, se adicionan 30 partes de sulfato sódico cristalizado y se tiñe 3/4 de hora a, aproximadamente, 95°. La coloración amarilla verdosa, así obtenida, se distingue por buena solidez a lavado y luz y, particularmente, por una muy buena aptitud para el mordentado neutro y alcalino.

10.

Una coloración amarilla, algo más rojiza, de solidez a lavado y luz mejorada, es obtenida, si se tiñe tal como se ha indicado anteriormente, cuprificando la coloración, seguidamente, en el mismo baño, del modo siguiente: Se deja enfriar a 70°, se adiciona 1 parte de tartrato sódico de cobre complejo, tratando 1/2 hora a aproximadamente 80° y aclarando seguidamente al algodón con agua fría.

15.

20.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes de realización que diferirán en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las que alcanzará igualmente la protección que se recaba, empleando las proporciones, tiempos y temperaturas más adecuadas a cada caso: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

25.

23 MA



203643

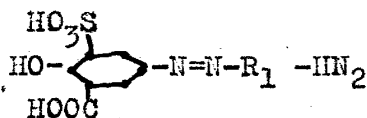
N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 67.971, de fecha 25 de mayo de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

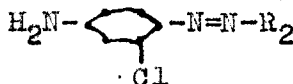
5.

1ª.- Procedimiento para la preparación de derivados de la urea asimétricos de monoazocolorantes, caracterizado porque se trata con fósforo dos monoazocolorantes que corresponden a las fórmulas

10.



y



15.

en la cual significan

R₁ un radical benzol, en el cual los grupos -N=N- y -NH₂ están situados en posición-p de uno con respecto al otro, y

20.

R₂ un radical, engarzado con el grupo azo en posición-4 de un ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico,

a cuyo efecto son determinadas las materias de partida de tal modo que el derivado de la urea asimétrico que se va formando, contiene un solo grupo de ácido sulfónico.

25.

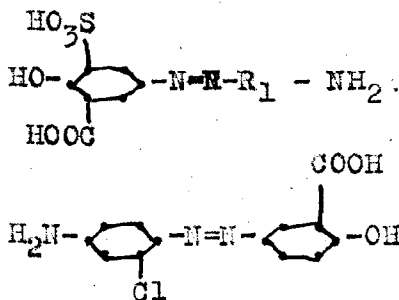
2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utilizan como materias de partida, monoazo



23

203643

colorantes de las fórmulas



en las cuales R₁ tiene la significación indicada.

10.

3ª.- Procedimiento para la preparación de derivados de la urea asimétricos de monoazocolorantes.

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

15.

Madrid, a 23 de mayo de 1952.

CIBA, Société Anonyme.

P.a.

JMIE ISERN MIRALLES
P.