

203802



PATENTE  
DE  
INVENCION

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

203802

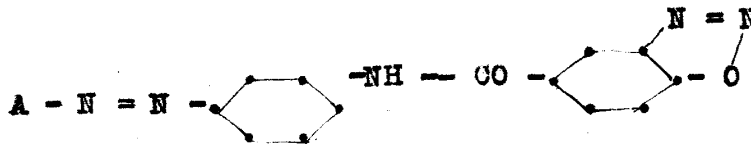
MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente procedimiento se refiere a la preparación de poliazocolorantes que se distinguen por su buena aptitud para desarrollarse en las fibras celulósicas, eminentes solí deces a humedad de las coloraciones celulósicas posteriorment te cuprificadas, producidas con los mismos, y por muy buena solidez a la acción de la luz.

5.

Se ha encontrado que se obtienen, por copulación de un mol de un diazocompuesto de la fórmula general I

10.



(I)

en la cual significa A el radical de un ácido o-oxibenzol-carboxílico copulado en posición-p con respecto al grupo hidroxilo, y de un mol del diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico, en cualquier sucesión

15.



203802



- compuestos, por introducción a gotas de la solución acuosa de las sales alcalinas juntamente con la necesaria cantidad de nitrito sódico sobre ácido mineral en exceso a baja temperatura. Se puede obtener los diazocompuestos según el invento de la fórmula I, asimismo, por benzoilado de m- y p-nitroanilinas, que pueden contener substituyentes sencillos, usuales en azocolorantes, como grupos metilo, -metoxi, -etoxi, o cloro, con cloruro de 4-oxi-, o respectivamente, aciloxi-3-nitro-benzoilo, reducción de los grupos nitro -eventualmente bajo transposición mediante saponificación anterior, simultánea, o posterior del grupo aciloxi bajo suaves condiciones en el grupo hidroxilo- en grupos amino primarios, tetrazotado de la diamina de 4-oxi-3-aminobenzoil-m-, o p-fenileno, y copulación con 1 mol de un ácido o-oxicarboxílico de la serie de los benzoles que copula en posición-p con respecto al grupo hidroxilo en medio alcalino. Como componentes de copulación entran al efecto en consideración, por ejemplo: ácido 2-oxibenzoico y ácido 4-, o 3-metil-2-oxibenzoico.
- La constitución de los trisazocolorantes según el invento pueden tener lugar en sucesión cualquiera, copulando sucesivamente en medio ligeramente alcalino, por ejemplo, en presencia de carbonato sódico, 1 mol de la urea de una 1-(4'-aminofenil)-5-pirazolona de la fórmula II con 1 mol del diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico y 1 mol de un diazocompuesto de la fórmula I, utilizable según el invento. Aquel grupo entre los trisazocolorantes según el invento que se deriva de diazocompuestos de la fórmula I con grupo benzoilamino en posición-p con respecto al grupo azo, se distingue por su particularmente buena afinidad para la fibra celulósica. Debido a la fácil accesibilidad son preferidos,
5.  
10.  
15.  
20.  
25.  
30.

203802



por otra parte, los colorantes derivados de la urea de la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona.

Los trisazocolorantes según el invento representan, en forma de sus sales alcalinas, polvos bien solubles en agua, de un color pardo anaranjado que se disuelven en el agua con color pardo anaranjado y en ácido sulfúrico concentrado con un color anaranjado. Tíñen las fibras celulósicas de baño tintóreo conteniendo sal de Glauber en matices anaranjados más o menos pardos, que por cuprificación se convierten en matices anaranjados parduscos. Las coloraciones celulósicas cuprificadas son de eminente solidez a humedad y muy sólidas a la acción de la luz.

La cuprificación de las coloraciones celulósicas directas puede tener lugar en el baño tintóreo, o en baño fresco con las usuales sales de cobre, como sulfato de cobre o acetato de cobre en solución neutra o débilmente ácida, acuosa. Eventualmente pueden utilizarse, asimismo, compuestos de cobre resistentes a los álcalis, como son obtenidos, por ejemplo, en la transposición de sulfato de cobre con tartrato sódico en baño alcalino de sosa.

Los siguientes ejemplos ilustran el invento, sin limitarlo. Las partes son, siempre que no se observa otra cosa, partes en peso, y las temperaturas centígrados.

EJEMPLO 1

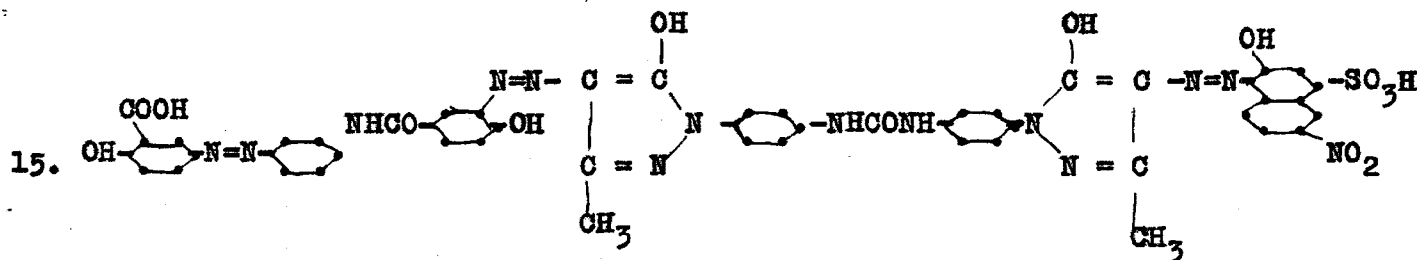
39,2 partes de 3-(3"-amino-4"-oxi-benzoilamino)-4'-oxi-3'-carboxi-1,1'-azobenzol son disueltas en frío en 400 partes de agua con 8 partes de lejía de sosa, mezcladas con 6,9 partes de nitrito sódico y vertidas por gotas en el frío bajo agitación sobre 35 partes de ácido clorhídrico concentrado y 80 partes de agua. Para completar la diazotación se continúa

203802



aún dos horas bajo enfriamiento con hielo agitando, seguidamente se neutraliza el ácido mineral en exceso, con sosa, virtiendo el diazocompuesto paulatinamente en una solución alcalina, enfriada, a base de 69,9 partes de monoazocolorante, obtenido

- 5. por copulación unilateral de 29,5 partes de diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxi-naftalin-4-sulfónico con 40,4 partes de la urea de la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, en 1200 partes de agua y 30 partes de sosa. La copulación se produce inmediatamente y, al cabo de una agitación de varias
- 10. horas a temperatura ambiente está completa la formación de colorante. El trisazocolorante obtenida, de la fórmula



- es precipitado a temperatura aumentada con sal común, separado por filtración, lavado con salmuera, y secado. Representa un polvo oscuro que se disuelve en el agua con un color anaranjado pardusco y en ácido sulfúrico concentrado con color anaranjado, y que tinte fibras de celulosa natural o refenerada, posteriormente cuprificado, en matices anaranjados muy sólidos y de muy buena solidez a la luz. Si se utiliza, en vez de 39,2
- 20. partes de 3-(3"-amino-4"-oxi-benzoilamino)-4'-oxi-3'-carboxi-1,1'-azobenzol, 40,6 partes de 3-(3"-amino-4"-oxi-benzoilamino)-6-metil-4'-oxi-3'-carboxi-1,1'-azobenzol como diazocomponente, entonces se obtiene un colorante de propiedades similares.

Los dos diazocomponentes mencionados son preparados,

- 30. de modo que se hace reaccionar, por ejemplo, 20,15 partes de

203802



clora de ácido 3-nitro-4-oxi-benzoico en clorobenzol hirviendo con 25,7 partes de 3-amino-4'-oxi-3'-carboxi-1,1'-azobenzol, o respectivamente, 27,1 partes de 3-amino-6-metil-4'-oxi-3'-carboxi-1,1'-azobenzol y que se reduce los productos nitro mediante sulfuro sódico en solución acuosa a temperatura aumentada en las aminas respectivas.

5.

EJEMPLO 2

24,3 partes de 1-(3'-amino-4'-oxi-benzoilamino)-4-aminobenzol son tetrazotadas en el frío en solución ácido clorhídrica con 13,8 partes de nitrito sódico, el ácido mineral en exceso es neutralizado con sosa y copulado con una solución acuosa alcalina de sosa de 15,2 partes de ácido 2-oxi-3-metil-benzol-1-carboxílico a temperatura ambiente en producto intermedio .

10.

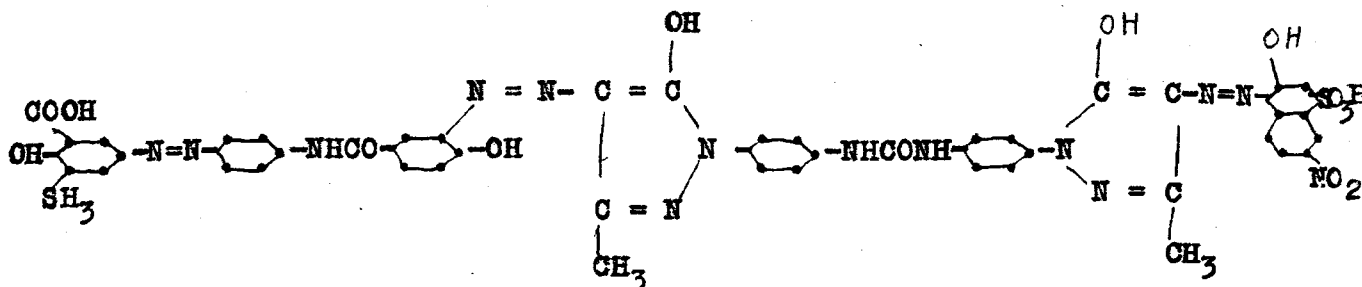
Después de 24 horas está terminada la formación de producto intermedio. Este producto intermedio se introduce entonces

15.

en una solución alcalina de sosa, enfriada, de 69,9 partes de monoazocolorante, obtenido por copulación unilateral de 29,5 partes de diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxinaftalín-4-sulfónico con 40,4 partes de la urea de la

20.

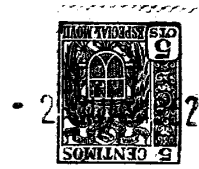
1-(4'aminofenil)-3-metil-5-pirazolona. La copulación queda terminada después de una agitación de varias horas a temperatura ambiente y el trisazocolorante obtenido de la fórmula



es precipitado a temperatura aumentada con sal común, separado por aspiración, lavado con salmuera, y secado, Representa un polvo oscuro que se disuelve en agua con color pardo

30.

203802



anaranjado y en ácido sulfúrico concentrado con color anaranjado. Algodón y lana celulósica son teñidos en matices anaranjados que tiran al pardo, los cuales se convierten, cuprificados posteriormente, en un anaranjado muy sólido. Si se emplea en lugar de 15,2 partes de ácido 2-oxi-3-metil-benzol-1-carboxílico, 15,2 partes de ácido 2-oxi-4-metil-benzol-1-carboxílico, 13,8 partes de ácido salicílico o 17,25 partes de ácido 2-oxi-3-cloro-benzol-1-carboxílico, se llega a colorantes anaranjados similares con las mismas buenas propiedades.

5.

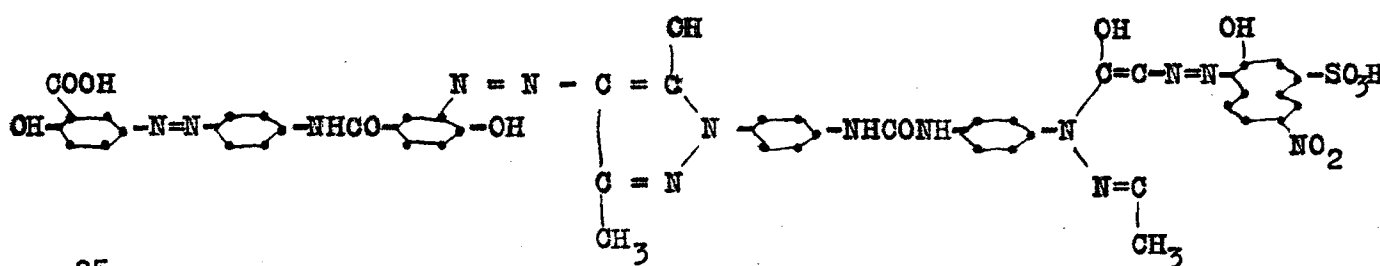
10.

EJEMPLO 3.

39,2 partes de 4-(3"-amino-4"-oxi-benzoilamino)-4'-oxi-3'-carboxi-1,1'-azobenzol son diazotados, como se ha indicado en el ejemplo 1, de modo indirecto, y el diazocompuesto obtenido es convertido por copulación en solución alcalina de sosa, acuosa, con 69,9 partes de monoazocolorante, obtenido por copulación unilateral de 29,5 partes de diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxi-naftalin-4-sulfónico con 40,4 partes de la urea de la 1-(4'-amino-fenil)-3-metil-5-pirazolona, en el trisazocolorante de la fórmula

15.

20.



25.

Este colorante, un polvo oscuro, se disuelve en agua con color pardo anaranjado y en ácido sulfúrico concentrado con color naranja, y tiñe las fibras de celulosa natural o regenerada, posteriormente cuprificado, en matices anaranjados sólidos a humedad y luz. Si se utiliza, en vez de las 69,9 partes

30.

203802



5. del monoazocolorante arriba indicado, 82,3 partes de monoazocolorante, obtenido por copulación unilateral de diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico con la urea de la 1-(4'-aminofenil)-3-fenil-5-pirazolona, para la copulación, es obtenido un color naranja de las mismas buenas propiedades.

10. El 4-(3"-amino-4"-oxi-benzoilamino)-4'-oxi-3'-carboxi-1,1'-azobenzol anterior, puede ser preparado, como mencionado en el ejemplo 1, por transposición mediante condensación de 20,15 partes de cloruro de ácido 3-nitro-4-oxi-benzoico en clorobenzol hirviendo, con 25,7 partes de 4-amino-4'-oxi-3'-carboxi-1,1'-azobenzol, en el nitroxibenzoilderivado, y reducción del mismo mediante sulfuro sódico en la amina respectiva.

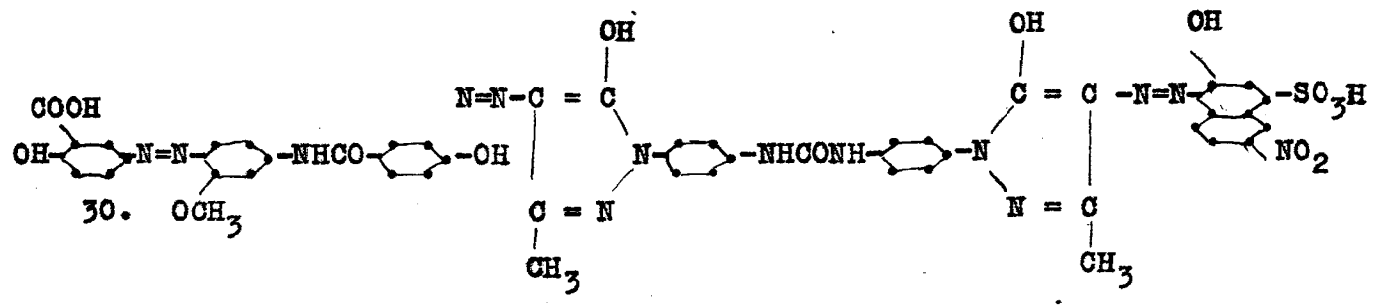
EJEMPLO 4

15. 42,2 partes de 4-(3"-amino-4"-oxi-benzoilamino)-6-metoxi-4'-oxi-3'-carboxi-1,1'-azobenzol son indirectamente diazotadas, como se indica en el ejemplo 1, y convertidas por copulación con 40,4 partes de urea de la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona con enfriamiento por hielo en presencia de un exceso de sosa en el producto intermedio unilateral. Al cabo de unas cuantas horas está terminada la formación de este producto intermedio, y se hace alfuir a temperatura ambiente 29,5 partes del diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico, terminando la copulación por agitación durante varias horas a temperatura ambiente.

20.

25.

El trisazocolorante de la fórmula





203802

- obtenido, es precipitado con sal común, separado por aspiración y secado. Representa un polvo oscuro que se disuelve en el agua con color pardoranajado y en ácido sulfúrico concentrado con color naranja. Fibras de celulosa natural o regenerada son teñidas en matices pardoranajados que se convierte por cuprificación posterior en un color naranja de excelentes solidez totales.
- 5.
- EJEMPLO 5.
- En un baño tintóreo se disuelven 2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 3 en 3000 partes de agua y 2 partes de sosa. Se introducen a 40-50° 100 partes de algodón, se calienta dentro de 30 minutos a 90-95°, se adiciona 30 partes de sulfato sódico y se tiñe a esta temperatura durante 45 minutos. Después de este lapso, la mercadería teñida es aclarada y posteriormente tratada en baño fresco con 2 partes de sulfato de cobre cristalizado en 2000 partes de agua y 2 partes de ácido acético al 30 por ciento, a 70°, durante 30 minutos. Se aclara y seca del modo usual. El algodón queda teñido en matices anaranjados de eminentes solidez.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras variantes de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse, empleando los medios, proporciones y temperaturas más adecuados a cada caso: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



NOTA 2 3802

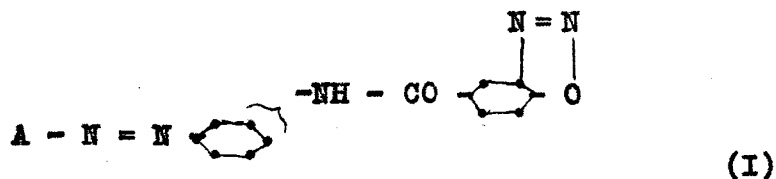
Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que, la presente solicitud, se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza, de fecha 4 de junio de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5.

1ª.- Procedimiento para la preparación de poliazocolorantes cuprificables, caracterizado porque se copula 1 mol del diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxi-naftalin-4-sulfónico, y 1 mol de un diazocompuesto de la fórmula general

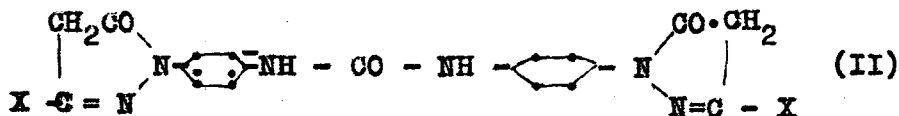
10.

I

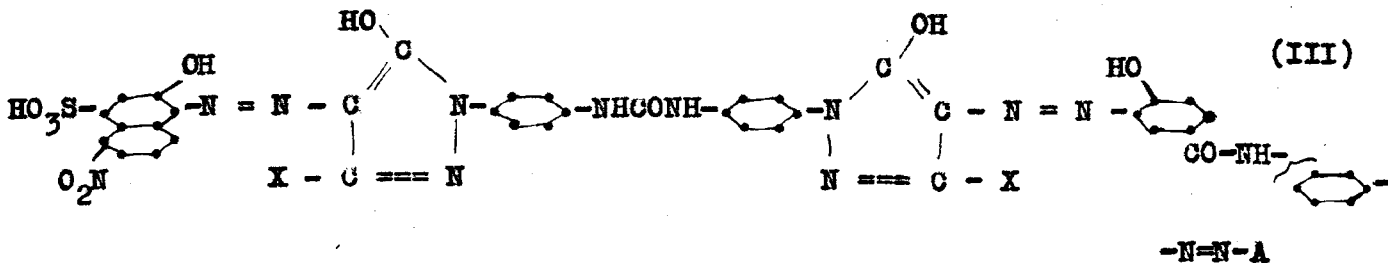


en cualquier sucesión, sucesivamente con 1 mol de un componente de copulación de la fórmula general II

15.



para formar trisazocolorantes de la fórmula III



en la cual significan

A el radical de un ácido o-oxi-benzolcarboxílico co-

25.

pulado en posición-p con respecto al grupo hidroxilo, y

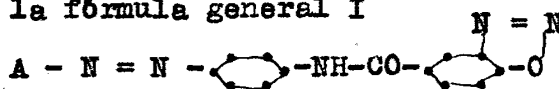
203802



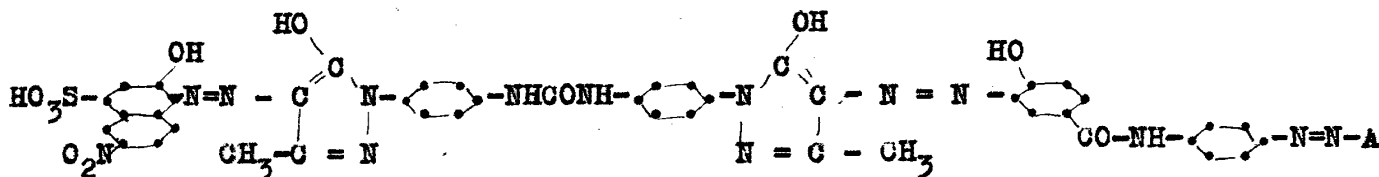
X un grupo alquilo inferior, o un grupo fenilo, y que los radicales aromáticos A y B, pueden contener aún ulteriores substituyentes usuales en azocolorantes, pero ningunos ulteriores grupos ácidos de acción hidrosoluble.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se convierte por copulación en cualquier sucesión, sucesivamente, 1 mol del diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxi-naftalin-4-sulfónico, y 1 mol de un diazo componente de la fórmula general I

10.



con 1 mol de la urea de la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, en el trisazocolorante de la fórmula

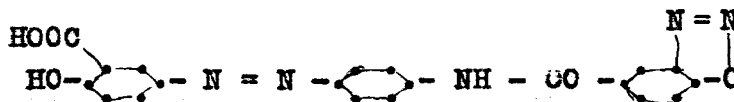


en la cual A significa el radical de un ácido o-oxibenzocarboxílico copulado en posición-p con respecto al grupo hidroxilo, el cual puede contener aún substituyentes usuales en azo colorantes, pero ningunos ulteriores grupos ácidos de acción hidrosoluble.

20.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como diazocomponente de la fórmula 1 el compuesto

25.



4ª.- Procedimiento para la preparación de poliazocolorantes cuprificables.

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

30.

Madrid, a 31 de mayo de 1952.

p.a.

JORN MIRALES