



204404

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

204404

Por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRISAZOCOLORANTES",
a favor de la razón social, CIBA, Sociéte Anonyme, de Basilea
(Suiza).

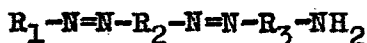
- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento
para la preparación de trisazocolorantes.

Se ha encontrado que se llega a nuevos, valiosos tria
zocolorantes, si se copula diazodisazocompuestos de aminas de
la fórmula general

5.



en la cual significan

R₁ el radical de un ácido oxibenzol-o-carboxílico,

R₂ el radical de un componente intermedio de la serie

10.

de los benzoles o de las naftalinas, de preferencia
de uno que contiene en posición vecina al grupo azo
que enlaza R₂ con R₃, un grupo que está apto para to
mar parte en la formación de complejos metálicos, y

R₃ el radical, enlazado en posición-6 al grupo azo,

15.

de un ácido 5-oxinaftalín-7-sulfónico, el cual está

204404



5. tá enlazado en, por lo menos, una de las posiciones 1 y 2, directamente, o de preferencia, mediante un eslabón de puente, al grupo -NH_2 -diazotable, con azocomponentes que están aptos, por si solos, para la formación de compuestos metálicos complejos.

10. Como materias de partida de la fórmula arriba indicada, entran en consideración para el presente procedimiento, aquellos aminodisazocolorantes que pueden prepararse, de modo que se copula un ácido amino-oxibenzol-o-carboxílicos ($\text{R}_1\text{-NH}_2$) diazotado con un componente intermedio de la composición $\text{H-R}_2\text{-NH}_2$, diazotando ulteriormente el aminomonoazocolorante obtenido y copulando, en medio alcalino con un compuesto de la fórmula $\text{H-R}_3\text{-NH}_2$ (R_1 , R_2 , y R_3 tienen el significado indicado en el párrafo anterior).

15. Como ácidos amino-oxibenzol-o-carboxílicos entran en cuenta, particularmente, ácidos 4-amino-1-oxibenzol-2-carboxílicos, como por ejemplo el ácido 6-cloro- o 6-metil-4-amino-1-oxibenzol-2-carboxílico, el ácido 4-amino-1-oxibenzol-2-carboxílico-6-ácido-sulfónico, pero de preferencia el ácido 4-amino-1-oxibenzol-2-carboxílico, no substituído ulteriormente.

25. Las aminas de la fórmula $\text{H-R}_2\text{-NH}_2$ que en la constitución de los aminodisazocolorantes de la fórmula mencionada al principio sirven de componente intermedio, pueden pertenecer, por ejemplo, a la serie de las naftalinas, o de preferencia, a la serie de los bencenos. El substituyente que está apto para participar en la formación de complejos metálicos, puede ser, por ejemplo, un grupo hidroxilo o, particularmente, un grupo alcoxi; entre los grupos alcoxi han de ponerse de relieve, particularmente, el grupo etoxi y, ante todo, el grupo

30.

204404



-metoxi. Como componentes intermedios entran en consideración, por consiguiente, por ejemplo, los compuestos siguientes:

Aminobenzol,

5. 1-amino-3-metilbenzol,
1-aminonaftalina,
1-amino-2-metoxinaftalina,
ácido 1-amino-2-metoxinaftalin-6- o -7-sulfónico,
1-amino-2-metoxi- o -2-etoxibenzol,
10. 1-amino-2-metoxi- o -2-etoxi-5-metilbenzol,
1-amino-2,5-dimetoxi- o -2,5-dietoxibenzol,
1-amino-2-etoxi-5-metoxibenzol,
1-amino-2-metoxi-5-etoxibenzol,
1-amino-2-propiloxi-5-metoxibenzol,
15. 1-amino-2-oxi-5-metilbenzol,
1-acetilamino-2-oxibenzol (a cuyo efecto es disociado después de efectuada la copulación, el grupo acetilo).

Los azocomponentes de la fórmula $H-R_3-NH_2$ son derivados de la naftalina que contienen en posición-5 un grupo hidroxilo, en posición-7 un grupo de ácido sulfónico y, o en una de las posiciones 1 y 2, inmediatamente en el núcleo naftalínico o, por lo menos, en una de las posiciones 1 y 2, enlazado con éste por un eslabón puente, el grupo $-NH_2$ -diazotable. Como compuestos de esta índole que contienen el grupo $-NH_2$ -directamente en el núcleo naftalínico, han de mencionarse por ejemplo: ácido 1-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-amino-5-oxinaftalin-1,7-disulfónico, y ácido 1-cloro-2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico.

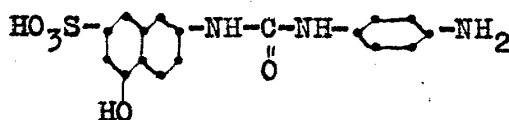
30. Como compuestos de la composición $H-R_3-NH_2$ que contie



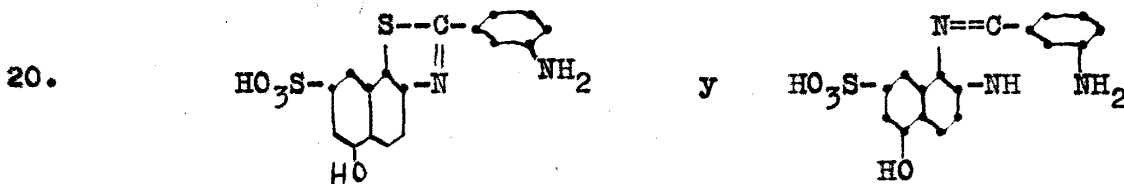
204404

nen el grupo-NH₂ en posición-2 externa, es decir, engarzado por un eslabón de puente, se han de indicar, por ejemplo, los siguientes derivados del ácido 1- y 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico:

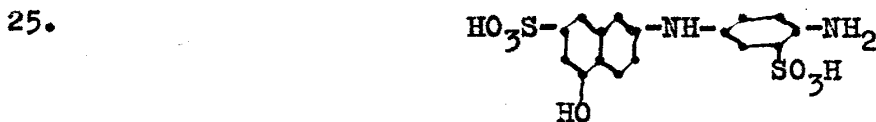
- 5. ácido 1-(4'-aminofenil)-amino-5-oxinaftalin-7,3'-disulfónico, ácido 2-(4'-aminofenil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-(4'-aminofenil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-(3'-aminobenzoil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-(4'-aminobenzoil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
- 10. el derivado de urea asimétrico de la fórmula



además, asimismo, aquellos compuestos que se derivan del ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico que, además de en la posición-2 están enlazados, asimismo, en la posición-1 del núcleo de naftalina, o sea, por un anillo condensado con el núcleo naftalínico, con el grupo-NH₂-diazotable, como por ejemplo, los compuestos de las fórmulas



Como particularmente valioso se muestra el ácido 2-(4'-aminofenil)-amino-5-oxinaftalin-7,3'-disulfónico de la fórmula



En la preparación de los aminodisazocolorantes de la fórmula R₁-N=N-R₂-N=N-R₃-NH₂ con arreglo al método arriba descrito, tiene lugar la copulación de diazocompuestos de

30.

204404



- las aminas de la fórmula R_1-NH_2 , en general, convenientemente, en medio ligeramente ácido, por ejemplo, ácido acético. Si los componentes intermedios $H-R_2-NH_2$ presentan sólo una reducida aptitud de copulación, entonces, en general, son ventajosamente copulados en forma de sus ácidos omega-metansulfónicos siendo posteriormente disociado otra vez el grupo de ácido omega-metansulfónico. El diazotado de los aminomonoazocolorantes de la composición $R_1-N=N-R_2-NH_2$ puede efectuarse conforme a métodos usuales, de suyo conocidos, por ejemplo, con ayuda de ácido clorhídrico y nitrito sódico, Los diazomonoazocompuestos, así obtenibles, son copulados seguidamente en medio alcalino, por ejemplo, álcalicarbonato alcalino, con los azocomponentes de la composición $H-R_3-NH_2$.
5. Según el presente procedimiento son copulados los diazodisazocompuestos de la fórmula indicada al principio, con azocomponentes tales que están aptos, por sí solos, para la formación de compuestos metálicos complejos. Al efecto entran en consideración, por ejemplo, compuestos que contienen una agrupación ácido salicílica, siempre que estén aún copulables con los diazodisazocompuestos respectivos. El ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico mismo y sus productos de substitución, de suyo todavía copulables, como ácido 6-metil-1-oxibenzol-2-carboxílico, pueden copularse solamente con una parte de los diazodisazocompuestos que entran en cuenta con el presente procedimiento, de preferencia, con aquellos que, en posición vecina al grupo amino diazotado, están libres de substituyentes que dificultan la copulación, como grupos de ácido sulfónico.
10. Aquí se muestran como azocomponentes, particularmente valiosos, 8-oxiquinolinas, como por ejemplo, el ácido 8-oxiquinolín-7-sulfónico y, ante todo, la 8-oxiquinolína misma.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

204404



Los aminodisazocolorantes son diazotados, ventajosamente, según el así llamado método indirecto, de modo que se copula por ejemplo, una solución o suspensión que contiene el aminodisazocolorante en forma de una sal alcalina y, convenientemente, aún un pequeño exceso de álcali libre, así como la necesaria cantidad de nitrito, con un exceso de ácido clorhídrico diluido.

5.

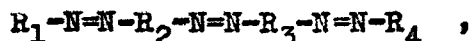
La copulación del aminodisazocompuesto con el azocomponente de la índole indicada tiene lugar, con ventaja, en medio alcalino, por ejemplo, alcalicarbonato- o alcalino-térrico-hidróxido-alcalino eventualmente bajo adición de materias que fomentan la copulación, como piridina.

10.

En general, es recomendable, determinar las materias de partida de modo que, en los trisazocolorantes existen en suma dos grupos de ácido sulfónico.

15.

Los nuevos trisazocolorantes, obtenibles conforme al presente procedimiento, corresponden a la fórmula general



en la cual significan

20.

R_1 el radical de un ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico,

R_2

el radical de un componente intermedio de la serie de los bencenos o de las naftalinas, de preferencia de uno que contiene, en posición vecina al grupo azo que une R_2 con R_3 , un grupo que está apto para tomar parte en la formación de complejos metálicos.

25.

R_3

el radical, enlazado en posición-6 al grupo azo que une R_2 con R_3 , de un ácido 5-oxinaftalin-7-sulfónico, que en por lo menos una de las posiciones 1 y 2 está enlazado, directamente, o de preferencia,

30.

por un eslabón de puente con el grupo azo que



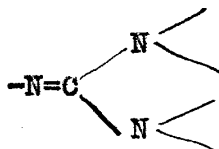
204404

une R₃ con R₄, y

R₄ el radical de un grupo azo, apto por sí solo para la formación de complejos metálicos.

- Estos colorantes resultan apropiados para teñir las
5. materiales más diversos, por ejemplo, fibras animales, como lana, seda y cuero, pero particularmente para teñir y estampar materiales conteniendo celulosa, como algodón, lienzo, seda artificial y lana celulósica a base de celulosa regenerada. Los colorantes pueden ser tratados, ventajosamente, sobre la
10. fibra y, en parte, en el baño tintóreo con medios que ceden metal según los procedimientos universalmente conocidos. Con ventaja se puede aplicar, por ejemplo, el procedimiento conforme de la patente francesa nº 809.893, según el cual se tñe, primero, en el mismo baño, efectuando seguidamente
15. el tratamiento con los medios que ceden metal. Como medios que ceden metal entran en consideración, aquí, de preferencia, aquellos que son resistentes frente a soluciones alcalinas, como tartratos de cobre complejos, y otros más.

- En algunos casos pueden obtenerse coloraciones particularmente valiosas, si se trabaja según el procedimiento,
20. de acuerdo con el cual son tratadas posteriormente las coloraciones o estampaciones obtenidas con los colorantes exentos de metal, con tales soluciones acuosas que contienen productos de condensación de formaldehído básico, a base de compuestos que presentan, a lo menos, una vez la agrupación atómica
25. mica



- en la molécula, por ejemplo, dicianidamida y dicianidamidina,
30. o los que, como por ejemplo, cianamida, pueden transponerse



204404

fácilmente en tales compuestos y que contienen compuestos de cobre, hidrosolubles, particularmente, complejos. Tales procedimientos están descritos, por ejemplo, en la memoria de la patente española, nº 174.110.

5. Los siguientes ejemplos sirven para dilucidar el invento, sin limitarlo de modo alguno. Al efecto, las partes significan partes en peso, los por cientos, por cientos en peso; las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

- . -

EJEMPLO 1

10. 30,1 partes de ácido 2-metil-4-amino-5-metoxi-4'-oxiazobenzol-3-carboxílico son disueltas bajo adición de la cantidad de solución de hidróxido sódico necesaria para el neutralizado, en 700 partes de agua tibia, mezcladas con 7 partes de nitrito sódico como solución cuatro veces normal y diazotadas, después del enfriamiento a 10-12°, por adición precipitada de ácido clorhídrico diluido, que consiste en 15. partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento y 100 partes de agua. Después de terminada la diazotación, se copula a 0 - 5° con una solución alcalina de carbonato sódico de 41 partes de ácido 2-(4'-aminofenil)-amino-5-oxinaftalin-7,3'-20. -disulfónico. Se agita mecánicamente unas cuantas horas, se caliente a 50°, se neutraliza con ácido clorhídrico hasta que el papel amarillo brillante acusa indicación aproximadamente neutra, y se precipita el colorante por adición de 20 partes de cloruro sódico sobre 100 partes en volumen. Después del enfriamiento, es separado por filtración y lavado con solución 25. de cloruro sódico al 25 por ciento. El colorante es disuelto

204404



- bajo adición de 12,5 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento en 1.500 partes de agua, mezclado con 7 partes de nitrito sódico como solución cuatro veces normal, y diazotado a 10-15°, por adición precipitada de 60 partes
5. de ácido clorhídrico al 30 por ciento, que fueron diluidas con 120 partes de agua. Se hace agitar mecánicamente unas cuantas horas, se destruye el exceso de nitrito con ácido sulfámico, se adiciona, primero, una solución ligeramente ácido clorhídrico de 14,5 partes de 8-oxiquinolina y, seguidamente,
10. una solución de 60 partes de carbonato sódico en 250 partes de agua. La temperatura es mantenida por adición de hielo a 5-10°. Después de terminada la copulación se calienta aproximadamente a 70°, se adiciona 10 partes de cloruro sódico sobre 100 partes en volumen y se separa el colorante por filtración. Representa secado un polvo negruzco, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, con un azul sucio, en agua, con un color violeta azulado, y cuya coloración cu
15. prificada representa sobre algodón un azul marino verdoso, de buena solidez a la luz y eminentemente sólida al lavado.
20. Se llega a un colorante que tinte en un matiz aún más verdoso, si el 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzoles substituido por 1-amino-2,5-dimetoxibenzol. Pero, si se emplea en este lugar el 1-aminobenzol, no substituido, entonces se obtiene un azul intensamente rojizo. Si se substituye el ácido 2-(4'
25. -aminofenil)-amino-5-oxinaftalin-7,3'-disulfónico por el ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, se llega a un azul marino negruzco.

EJEMPLO 2.

30. 38,1 partes de ácido 2-metil-4-amino-5-metoxi-4'-oxiazobenzol-3'-carboxílico-ácido-5'-sulfónico son disueltas ba

204404



- jo adición de la cantidad de solución de hidróxido sódico necesaria para la neutralización, en 700 partes de agua tibia, mezcladas con 7 partes de nitrito sódico como solución 4 veces normal, y diazotadas después del enfriamiento a 10-12° por precipitada adición de ácido clorhídrico diluido que consiste en 35 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento y 100 partes de agua. Después de terminada la diazotación, se copula a 0-5° con una solución carbonato sódico alcalina de 33 partes de ácido 2-(4'-aminofenil)-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico. Se agita mecánicamente unas cuantas horas, se calienta a 50°, se neutraliza con ácido clorhídrico hasta que papel amarillo brillante indica aproximadamente neutro y se precipita el colorante por adición de 20 partes de cloruro sódico sobre 100 partes en volumen. Después del enfriamiento es separado por filtración y lavado con solución de cloruro sódico al 25 por ciento. El colorante es disuelto bajo adición de 12,5 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento en 1500 partes de agua, mezclado con 7 partes de nitrito sódico como solución 4 veces normal, y diazotado a 10-15°, por adición precipitada de 60 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento, que fueron diluidas con 120 partes de agua. Se agita mecánicamente durante unas horas, se destruye el exceso de nitrito con ácido sulf-aminico, se adiciona, primero, una solución ligeramente ácido clorhídrica de 14,5 partes de 8-oxiquinolina y, seguidamente, una solución de 60 partes de carbonato sódico en 250 partes de agua. La temperatura es mantenida por adición de hielo a 5-10°. Después de terminada la copulación se calienta a más o menos 70°, se adiciona 10 partes de cloruro sódico sobre 100 partes en volumen y se separa por filtración el colorante. Representa,
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

204404



secado, un polvo negrozco que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color violeta sucio, en agua con azul y que tiñe algodón con arreglo al procedimiento de cuprificación posterior en uno o dos baños, en matices de un azul marino verdoso.

5.

EJEMPLO 3.

En un baño tintoreo que contiene 4.000 partes de agua 1,5 partes del colorante, obtenible conforme al ejemplo 1, primer párrafo, y 2 partes de carbonato sódico anhidro, se introduce a 50° 100 partes de algodón, se hace subir la temperatura en el cuero de 20 minutos a 90-95°, adicionando 40 partes de sulfato sódico cristalizado, y se tiñe durante 30 minutos a 90 -100°. Seguidamente se deja enfriar a alrededor de 70°, se añaden 3 partes de tartrato sódico de cobre complejo, de reacción aproximadamente neutra, se cuprifica media hora a más o menos 80°, aclarando seguidamente la colocación con agua fría. En caso deseado puede ser enjabonada la coloración por tratamiento posterior con una solución que contiene 5 partes de jabón y 2 partes de carbonato sódico anhidro en 1000 partes en volumen de agua. Se obtiene una coloración de un azul marino verdoso de muy buena solidez al lavado y buena solidez a la luz.

10.

15.

20.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser llevada a la práctica en otras variantes de realización que se indican a título de ejemplo, pudiendo emplear las proporciones, medios y temperaturas más adecuados a cada caso: por quedar todo éllo comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

25.



NOTA

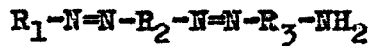
204404

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 69.428, y se declaran

5. como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

1ª.-Procedimiento para la preparación de trisazocolorantes, caracterizado porque se copula diazodisazocompuestos de aminas de la fórmula general

10.



en la cual significan

R₁ el radical de un ácido oxibenzol-o-carboxílico,

R₂ el radical de un componente intermedio de la serie de los benzoles, o de las naftalinas, de preferencia de uno que contiene, en posición vecina al grupo azo

15.

que enlaza R₂ con R₃, un grupo que está apto para participar en la formación de complejos metálicos, y

R₃ el radical, enlazado en posición-6 al grupo azo, de un ácido 5-oxi-naftalin-7-sulfónico que está en

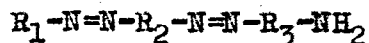
20.

garzado en, por lo menos, una de las posiciones -1- y -2- directamente, o de preferencia, por un eslabón de puente al grupo-nH₂-diazotable,

con azocomponentes que, por sí solos, están aptos para la formación de compuestos metálicos complejos.

25.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se copula diazodisazocompuestos de aminas de la fórmula general





204404

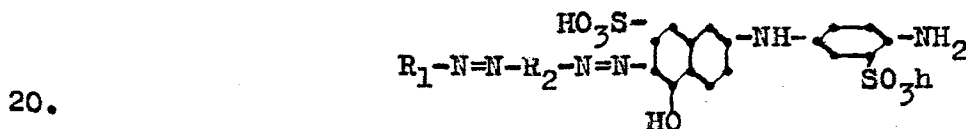
en la cual significan

R₁ el radical, enlazado en posición-4 al grupo azo, de un ácido- 1-oxibenzol-2-carboxílico,

5. R₂ el radical de un componente intermedio de la serie de los bencoles, o de las naftalinas, de preferencia uno de la indole que en posición vecina al grupo azo que enlaza R₂ con R₃ contiene un grupo que está apto para participar en la formación de complejos metálicos, y

10. R₃ el radical, enlazado en posición-6 al grupo azo, de un ácido 5-oxinaftalin-7-sulfónico, que está enlazado en posición-2 directamente o, de preferencia, por un eslabón de puente, al grupo-NH₂-diazotable, con azocomponentes que por sí solos son aptos para la formación de compuestos metálicos complejos.

15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se copula diazodisazocompuestos de aminas de la fórmula general



en la cual significan

R₁ el radical, enlazado en posición-4 al grupo azo, de un ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico, y

25. R₂ el radical de un componente intermedio de la serie de los bencoles que contiene en posición-m con respecto al grupo azo que enlaza R₁ con R₂, un grupo alcoxi con, a lo sumo, dos átomos de carbono, con 8-oxiquinolina.

30. 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se determina las materias de partida de tal modo que los trisazocolorantes que se van ori-

204404



ginando contienen 2 grupos de ácido sulfónico.

5ª.- Procedimiento para la preparación de trisazocolorantes.

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

Barcelona, para Madrid, a 3 de julio de 1952.-

CIBA, Societat Anònima,

p.a.