



207445

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

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

207445

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a la preparaci3n de nuevos colorantes, cuyas coloraciones celul3sicas directas presentan, en luz ultravioleta, seg3n la composici3n de la misma, una fluorescencia m3s o menos intensiva. A esta propiedad deben un tono de color de una luminosidad, en la luz natural, no lograda hasta el presente.

Se ha encontrado que, por copulaci3n de 1,4-di-(4'-amino estiril)-benzolcompuestos tetrazotados con aminocompuestos arom3ticos que copulan en posici3n-o con respecto a un grupo amino, se puede preparar colorantes dis-o-aminoazoicos, que pueden ser oxidados seg3n m3todos, de suyo conocidos, en los correspondientes 1,4-di-[4'-(arilo-1,2,3-triazolil-2)-estiril]-benzolcompuestos de la f3rmula general



15.



207445

En esta fórmula significa A un radical aromático enlazado en átomos de carbono vecinos con los átomos de nitrógeno del anillo de 1,2,3-triazol. Todos los radicales aromáticos de estos triazolcompuestos pueden estar aún potestativamente substituídos

5. ulteriormente, por ejemplo, por halógeno, grupos alquilo, -alcoxi, -amino, -acilamino, -carboxilo, y grupos de ácido sulfónico.

Estos nuevos 1,4-di-(4'-ariltiazolil-estiril)-benzolcompuestos representan, en tanto que no contienen cromóforos uteriores, como por ejemplo, grupos arilazo, colorantes amarillos,

10. cuyas coloraciones en luz ultravioleta según la composición de la misma y según el substrato, presentan una fluorescencia más o menos intensiva, presentando, a consecuencia de éllo, también en la luz natural, tonos de color de luminiscencia pura, no alcanza

15. da hasta el presente. Esto es válido, particularmente, con respecto a las coloraciones celulósicas directas.

Para la preparación de colorantes textiles según el procedimiento conforme al invento, resulta apropiado, ante todo, el 1,4-di-(4'-amino-2-ácido sulfónico-estiril)-benzolcompuesto, obtenible según la Memoria de patente nº 273.394 (Caso 670), por

20. condensación de tereftalaldehído con ésteres arílicos de ácido 5-nitro-2-metilbenzol-1-sulfónico, saponificación de los ésteres arílicos de ácido sulfónico -y reducción- de los grupos nitro en grupos amino. Puede ser fácilmente tetrazotado según el método

25. indirecto en solución acuosa de sus sales alcalinas con nitrito sódico y ácido mineral y convertido por copulación en medio neutro hasta ligeramente ácido con aminocompuestos aromáticos que copulan en posición-o con respecto al grupo amino, en el dis-o-aminoazocolorante.

Como aminocompuestos aromáticos que copulan en posición-o

30. con respecto a un grupo amino, entran en consideración, en el pro



207445

cedimiento según el invento, de preferencia, tales de las series de los benzoles y de las naftalinas, por ejemplo, el 1,3-diamino benzol, el 1,3-diamino-4-metil- o -4-clorobenzol, el ácido 1,3-diaminobenzol-4-sulfónico, la 5-cloro-1-aminonaftalina, el ácido 1-amino-naftalin-4- o -5-sulfónico, la 2-aminonaftalina, la 2-amino-6-metoxi-naftalina, el ácido 2-aminonaftalina, la 2-amino-6-metoxi-naftalina, el ácido 2-aminonaftalin-5-, -6- o -7-mono sulfónico, los ácidos 2-aminonaftalin-3,6- o -5,7-disulfónico, etc. Pero resultan útiles, asimismo, aminocompuestos aromáticos, heterocíclicos, que copulan en posición- o con respecto a un grupo amino, por ejemplo, el 2-fenil-5-amino-1,2,3-benzotriazol, y compuestos similares.

La transformación por oxidación de los colorantes dis- o aminoazoicos en los correspondientes arilo-1,2,3-triazolilcompuestos, tiene lugar según métodos conocidos, por ejemplo, en solución acuosa o suspensión, o en disolventes orgánicos resistentes a la oxidación. Medios oxidantes usuales son, por ejemplo, las sales cupritetrammínicas y las sales del ácido hipocloroso. A menudo resulta conveniente, someter los productos de oxidación aún a una reducción posterior, por ejemplo, a la acción de hidrosulfito sódico, para convertir compuestos de óxido 1,2,3-triazolico, eventualmente presentes, en 1,2,3-triazolcompuestos. Además, pueden modificarse aún, posteriormente, grupos funcionales, eventualmente presentes en los productos finales, por ejemplo, grupos amino, mediante acilación, en tanto que esto resulta deseable y ventajoso.

Como ya se ha subrayado, resulta favorable para finalidades textiles, utilizar el ácido 1,4-di-(4'-amino-estiril)-benzol-2',2'-disulfónico, cuyo tetrazocompuesto es ventajosamente copulado con azocomponentes de la índole que contienen grupos ácidos



207445

de poder hidrosolvente, como grupos carboxilo o grupos de ácido sulfónico. Azocomponentes particularmente favorables para la preparación de colorantes hidrosolubles, afines para la celulosa, según el invento, son los ácidos aminonaftalinsulfónicos que copulan en posición-o con respecto al grupo amino, entre ellos, particularmente, el, ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico, porque suministran los colorantes más puros, según el invento.

5.

10.

Los nuevos 1,4-di- $\left[4'-(\text{arilo-1,2,3-triazolil-2})\text{-estiril}\right]$ -benzolcompuestos, representan polvos amarillos y -en tanto que contienen grupos ácidos de poder hidrodisolvente- resultan, en forma de sus sales alcalinas en agua, solubles, con color amarillo. Según su composición presentan afinidad más o menos marcada para la celulosa.

15.

Los siguientes ejemplos ilustran el invento, sin limitarlo. Las partes, en tanto que no se observa otra cosa, han de entenderse como partes en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados. Las partes en peso están con las partes en volumen en la misma proporción que el kilogramo al litro.

20.

EJEMPLO 1.

47,2 partes de ácido 1,4-di-(4'-aminoestiril)-benzol-2', 2'-disulfónico son disueltos de modo neutro con hidróxido sódico en 1.400 partes de agua caliente, adicionándose una solución acuosa de 13,8 partes de nitrito sódico y tetrazotando con 50 partes de ácido clorhídrico conc. indirectamente a 10-12°. Se agita aún 1 hora, incorporando seguidamente la suspensión del tetrazocompuesto a 10-12°, en una disolución de 44,6 partes de ácido 2-amino-naftalin-6-sulfónico que ha sido disuelto con 8,2 partes de hidróxido sódico y 50 partes de acetato sódico cristalizado en 500 partes de agua. Después de terminada la copulación

25.

30.

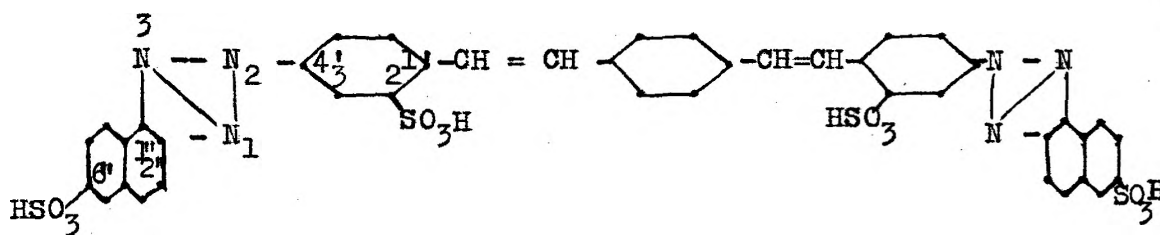


207445

el colorante es completamente precipitado por adición de sal común y separado por filtración. El colorante húmedo es seguidamente disuelto claramente en agua, bajo adición de 40 partes de amoníaco al 25 por ciento a 92-97°

- 5. y adicionada la solución a base de 120 partes de sulfato de cobre cristalizado en 480 partes de agua, mezclada con 240 partes de amoníaco al 25 por ciento. Se mantiene varias horas a una temperatura de 92-97°, hasta que el azocolorante ha desaparecido por completo, se deja seguidamente enfriar y se precipita totalmente el ditriazolilcompuesto, por adición de sal común. El producto bruto es disuelto en presencia de un exceso de sulfuro sódico en agua caliente, el sulfuro de cobre que se ha formado es separado por filtración, el compuesto de sulfuro alcalino en exceso es disociado por ácido clorhídrico y el producto es ulteriormente purificado por redisolución de agua bajo adición de un poco de hidrosulfito sódico y carbón animal. La sal sódica del ácido 1,4-di[4'-(nafto-1",2":4,5-1,2,3-triazolil-2-)-estiril]-benzol-2",2',6",6"-te trasulfónico de la fórmula
- 10.
- 15.

20.



es obtenida como substancia amarilla pardusca

25.

Teñido sobre fibras celulósicas da este compuesto en luz natural, un tono amarillo de una luminiscencia no alcanzada hasta el presente. En Luz ultravioleta presentan las fibras teñidas con el mismo, una radiante luminiscencia amarilla. Las solideces de la coloración celulósica son buenas. También lana y seda son

30.

teñidas en baño ligeramente ácido; las coloraciones obtenidas



207445

presentan matices puros y en luz ultravioleta una fluorescencia muy intensa.

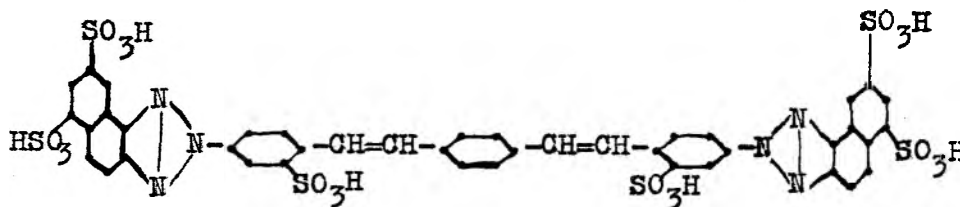
Si se substituye, en el ejemplo anterior, el ácido 2-amino-naftalin-6-sulfónico, se obtiene la sal sódica del ácido 1,4-di-(4'-(nafto-1",2":4,5-1,2,3-triazolil-2)-estiril)-benzol-2',2',5",5"-tetrasulfónico como polvo amarillo pardusco. La coloración celulósica de este compuesto presenta un tono amarillo que tira aún más al verde, presentando propiedades de un interés semejante como el producto anteriormente descrito.

10.

EJEMPLO 2.

La suspensión tetrazoica preparada con arreglo al Ejemplo 1, a base de 47,2 partes de ácido 1,4-di-(4'-amino-estiril)-benzol-2',2'-disulfónico, es copulada con una solución de 60,6 partes de ácido 2-amino-naftalin-5,7-disulfónico, 16,4 partes de hidróxido sódico y 50 partes de acetato sódico cristalizado en 400 partes de agua a una temperatura de 10-12°. Después de terminada la copulación es precipitado el colorante por adición de sal común y separado por filtración. Seguidamente el colorante húmedo es claramente disuelto en agua caliente bajo adición de 40 partes de amoníaco al 25 por ciento y convertido por oxidación con una mezcla de 120 partes de sulfato de cobre cristalizado en 480 partes de agua y 240 partes de amoníaco al 25 por ciento, a una temperatura de 92-97°, en el ditriazolilcompuesto. El producto es descuprificado y purificado tal como se describe en el ejemplo 1, mediante sulfuro sódico, en cuya operación se obtiene la sal sódica del ácido 1,4-di-(4'-(nafto-1",2":4,5-1,2,3-triazolil-2)-estiril)-benzol-2',2',5",5",7",7"-hexasulfónico de la fórmula

30.





207445

como polvo amarillo pardusco. El compuesto es fácilmente soluble en agua; sus soluciones presentan una coloración amarilla pura. Teñido sobre fibras celulósicas se obtiene un tono amarillo verdoso de extraordinaria pureza y luminiscencia en la luz natural. Las coloraciones celulósicas presentan buenas solididades. En la luz ultravioleta presentan una luminiscencia de un amarillo verdoso radiante. El compuesto puede teñirse, asimismo de baño sódico sobre lana y seda, a cuyo efecto da coloraciones purísimas de un amarillo verdoso.

5.

10.

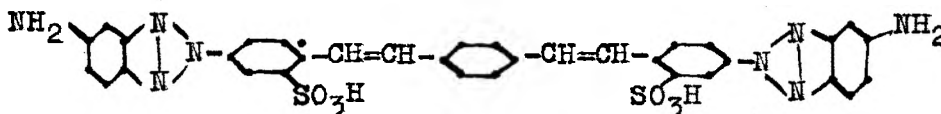
EJEMPLO 3.

47,2 partes de ácido 1,4-di-(4'-aminoestiril)-benzol-2',2'-disulfónico son diazotadas de modo indirecto como se describe en el Ejemplo 1 y el tetrazocompuesto es copulado con una solución de 21,7 partes de 1,3-diaminobenzol y 20 partes de ácido clorhídrico conc. en 400 partes de agua. A una temperatura de 10-12° se adiciona paulatinamente a gotas una solución de 77 partes de acetato sódico cristalizado. Después de la completa desaparición del tetrazocompuesto es precipitado el colorante mediante sal y separado por filtración. El turtó de prensado es disuelto bajo adición de 40 partes de amoníaco al 25 por ciento en agua caliente, y es oxidado a 92-97° con una mezcla de 120 partes de sulfato de cobre cristalizado en 480 partes de agua y 240 partes de amoníaco al 25 por ciento. El ditriazolilcompuesto es descuprificado y purificado como se describe en el Ejemplo 1. Se obtiene la sal sódica del ácido 1,4-di-[4'-(5"-amino-benzol-1",2":4,5-1,2,3-triazolil-2)-estiril]-benzol-2',2'-disulfónico de la fórmula

15.

20.

25.



30.



207445

como polvo amarillo pardusco. Las soluciones acuosas de las sales alcalinas presentan coloración amarilla. Teñidas sobre fibras celulósicas se obtiene una coloración de un amarillo intenso, que presenta en luz ultravioleta una intensa fluorescencia amarilla.

5.

Por acetilado del compuesto descrito en el ejemplo anterior, se obtiene el ácido 1,4-di-(4'-(5"-acetamino-benzo-1", 2":4,5-1,2,3-triazolil-2)-estiril)-benzol-2',2'-disulfónico. Este compuesto presenta, con propiedades por lo demás similares, sobre fibras celulósicas, un tono que tira algo más al verde.

10.

EJEMPLO 4.

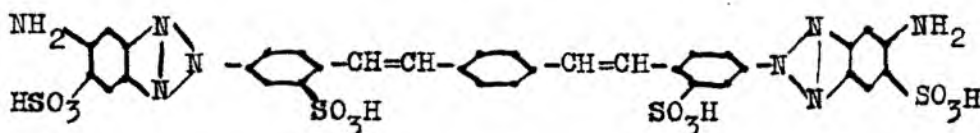
A una solución neutra de 37,6 partes de ácido 1,3-di-amino-benzol-4-sulfónico, 8,2 partes de hidróxido sódico, y 50 partes de acetato sódico cristalizado en 500 partes de agua, se adiciona a 10-12° una suspensión del tetrazocompuesto, preparada a base de 47,2 partes de ácido 1,4-di-(4'-amino-estiril)-benzol-2',2'-disulfónico según el ejemplo 1. Después de terminada la copulación es precipitado el colorante mediante sal y separado por filtración. El colorante húmedo es disuelto bajo adición de 40 partes de amoníaco al 24 por ciento en agua caliente, y oxidado a una temperatura de 92-97°, con una mezcla de 120 partes de sulfato de cobre cristalizado en 480 partes de agua y 240 partes de amoníaco al 25 por ciento, en el ditriazolilcompuesto. Se descuprifica con sulfuro de sodio, y se purifica el producto, como es descrito en el ejemplo 1, obteniendo de este modo la sal sódica del ácido 1,4-di-(4'-(5"-amino-benzo-1", 2":4,5-1,2,3-triazolil-2)-estiril)-benzol-2',2',4",4"-tetrasulfónico de la fórmula

15.

20.

25.

30.





207445

como polvo amarillo pardusco. Las soluciones acuosas de las sales alcalinas de este compuesto presentan una coloración amarilla pura. Sobre fibras celulósicas se obtiene una coloración amarilla de matiz puro. Las soluciones y coloraciones de este producto presentan en luz ultravioleta una intensa luminiscencia amarilla.

5.

Si se acetila el compuesto descrito en el Ejemplo anterior, se obtiene el ácido 1,4-di[4'-(5"-acetamino-benzo-1",2":4,5-1,2,3-triazolil-2)-estiril]-benzol-2',2'-4",4"-tetrasulfónico. Este compuesto da sobre las fibras celulósicas, con propiedades por lo demás similares, coloraciones amarillas más verdosas que las del producto no acetilado.

10.

EJEMPLO 5.

10 partes de paño de algodón son tratadas con un dos por ciento (referido al peso del tejido) de la sal sódica obtenible según el Ejemplo 2 del ácido 1,4-di[4'-(nafto-1",2":4,5-1,2,3-triazolil-2)-estiril]-benzol-2',2",5",5",7",7"-hexasulfónico en presencia de un 50 por ciento de sal de Glauber y 1 por ciento de sosa (referido al peso de tejido) durante 60 minutos a 90° en un baño de proporción de baño 1:40. Después de enjuagar y secar, presenta la tela, en luz natural, un color amarillo verdoso luminiscente de una pureza no lograda hasta el presente.

15.

20.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse 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 con los medios, proporciones, tiempos y temperaturas más convenientes, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

25.

30.



207445

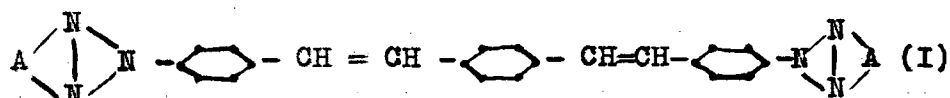
N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la petición de patente suiza nº 75.953, de fecha 21 de enero de 1952, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5.

1ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes fluorescentes, caracterizado porque se tetrazota 1,4-di-(4'-aminoestiril)-benzolcompuestos, eventualmente substituídos ulteriormente, transponiéndolos por copulación con aminocompuestos aromáticos que copulan en posición-o con respecto al grupo amino, en colorantes dis-o-aminoazoicos que son transformados por oxidación según métodos, de suyo conocidos, en bis-triazolcompuestos de la fórmula general I

10.



15.

en la cual A significa un radical enlazado en átomos de carbono vecinos con los átomos de nitrógeno del anillo del 1,2,3-triazol, a cuyo efecto los anillos aromáticos pueden estar aún potestativamente substituídos ulteriormente.

20.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza ácido 1,4-di-(4'-aminoestiril)-benzol-2',2'-disulfónico tetrazotado.

30.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se utiliza como componentes de copulación aminocompuestos de las series de los benzoles y de las naftali



nas que copulan en posición con respecto a un grupo amino.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se utiliza, como componentes de copulación, ácidos aminonaftalinsulfónicos que copulan en posición con respecto al grupo amino.

5.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se utiliza como componente de copulación el ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico.

10.

6ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes fluorescentes.

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

Madrid, a 20 de enero de 1953.-

p.a.

JAIME USERN