



208694  
208694

P A T E N T E

D E

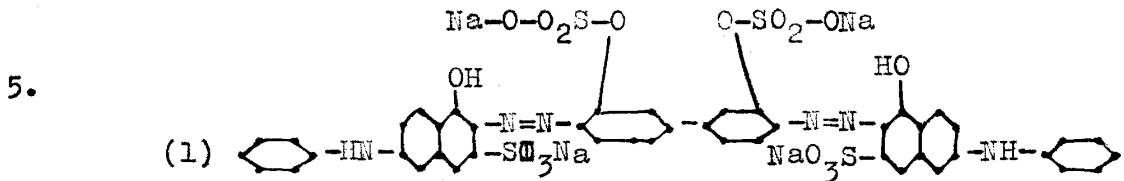
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISAZOCOLORANTES METALIZABLES", a favor de la firma suiza, CIBA, Société Anonyme, de Basilea (Suiza).

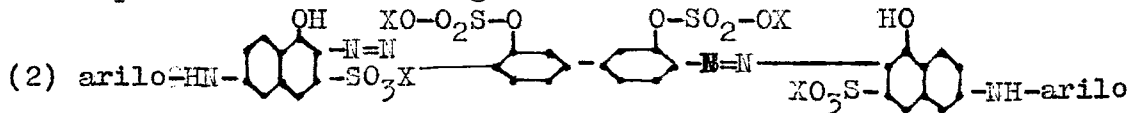
- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos disazocolorantes que, como por ejemplo, el colorante de la fórmula



corresponden a la fórmula general



10. en la cual cada X significa un catión.

Estos colorantes son preparados según el invento, de modo que se transpone, partiendo de 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenilo y en cualquier sucesión, los dos grupos oxi que se encuentran en posición-3 y -3'- del radical difenilo, en grupos ácidos de éster sulfúrico y que se diazotan los dos grupos amino que se

15.

208694 .9



encuentran en posición-4 y -4'- del radical difenilo, copulando-  
los con ácidos 2-arilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónicos.

Por lo tanto, se puede, con la finalidad de preparar  
colorantes de la fórmula (2), ya sea copular bilateralmente és-  
ter 3,3'-dioxi-4,4'-diamino-difenil-disulfúrico tetrazotado con  
ácidos 2-arilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónicos, ya sea transponer,  
en disazocolorantes que son obtenidos por copulación bilateral  
de 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado con ácidos 2-aril-  
amino-5-oxinaftalin-7-sulfónicos, los grupos oxi que se encuen-  
tran en posición-3 y -3'- del radical difenilo, en agrupaciones  
del éster sulfúrico.

El éster disulfúrico, necesitado en la forma de realiza-  
ción de este procedimiento de preparación, mencionada en primer  
lugar, puede ser obtenido por transposición de 3,3'-dioxi-4,4'-  
diaminodifenilo con ácido clorosulfónico en dispersantes orgáni-  
cos inertes. Como dispersantes han de mencionarse, por ejemplo,  
dioxano o halógeno-hidrocarburos como clorobenzoles, tetracloru-  
ro de carbono, cloroformo, o tetracloroetano. Se necesita sola-  
mente un reducido exceso en ácido clorosulfónico, por ejemplo,  
de un 10 a un 20 por ciento. La reacción transcurre bajo una mo-  
derada generación de calor, mostrándose como favorable una tem-  
peratura de transposición que queda situada más o menos, por en-  
cima de temperatura ambiente, por ejemplo, de aproximadamente  
40 a 60°.

Como que el éster sulfúrico, así obtenible, presenta sólo  
una reducida solubilidad en la mayoría de los dispersantes, pue-  
de ser fácilmente separado por filtración de la mezcla reaccio-  
nal. Para la subsiguiente tetrazotación, se recomienda transfor-  
mar el éster sulfúrico en una sal alcalina, por ejemplo, por  
transposición con carbonatos alcalinos, de preferencia, carbonato

208694 - 0



sódico en frío. En caso deseado puede también secarse el éster sulfúrico, o sus sales alcalinas.

5. La tetrazotación del éster disulfúrico se efectúa, ventajosamente, a baja temperatura. Resulta sorprendente que el diazocompuesto así obtenible, sigue presentando a baja temperatura, es decir, por debajo de 0°, aún una estabilidad tan grande que se puede llevar a cabo la copulación con el ácido 2-amarilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico con buen éxito, sin necesidad de recurrir a medidas de precaución no usuales. No obstante, es recomendable, en general, no dejar que la mezcla de tetrazotación se haga excesivamente ácida, o respectivamente, evitar un gran exceso de ácido mineral. Por esta razón, se efectúa la tetrazotación con nitrito alcalino, convenientemente, con adición de un ácido carboxílico, como por ejemplo, ácido acético, o ácido benzoico. Igual
10. mente resulta, desde luego, conveniente, asimismo, llevar a cabo la elaboración ulterior del diazocompuesto, lo más pronto posible después de su preparación.

20. Los ésteres disulfúricos son copulados con ácidos 2-arilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónicos, que pueden contener, aún substituyentes ulteriores, en el radical arilo, convenientemente, tales que no surten efecto disolvente. Como ejemplos se citan ácido 2-(2'-metilfenilamino)-, 2-(4'-metilfenilamino)-, 2-(4'-metoxifenilamino)-, 2-(4'-clorofenilamino)-, y 2-fenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico.

25. La copulación del éster 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenil-disulfúrico tetrazotado con los ácidos 2-arilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónicos, puede tener lugar con arreglo a métodos usuales, de suyo conocidos, convenientemente en medio alcalino, por ejemplo, en un medio conteniendo un carbonato alcalino, hidróxido alcalino, o hidróxido alcalinotérreo alcalino, eventualmente bajo
- 30.

208694



utilización de adiciones apropiadas, como alcoholes, acetona, piridina, picolinas, o etanolaminas.

En la preparación de los colorantes conforme a la forma de realización indicada, al principio, en segundo lugar, se copu-

5. la 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenil tetrazotado, primero bilateralmente con un ácido 2-amilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, convenientemente uno de los azocomponentes de esta índole, ya indicado y, seguidamente, se transponen los grupos oxí que se encuentran en posición-3 y -3'- del radical difenilo, en grupos de éster sulfúrico. Al efecto conviene efectuar la copulación en medio intensamente alcalino, por ejemplo, en un medio conteniendo un hidróxido alcalino, o un hidróxido alcalinotérreo alcalino, a cuyo efecto entran en consideración, también, adiciones que favorecen la copulación, como piridina, picolinas, alcohol, acetona, o etanolaminas.
- 10.
- 15.

En los colorantes así obtenibles, se efectúa la esterificación de ambos grupos oxí del radical difenilo, ventajosamente, en una base terciaria, por ejemplo, una base piridínica, como la propia piridina, o una picolina, a temperatura moderadamente aumentada. De la mezcla reaccional puede ser obtenido el colorante, ventajosamente, por separación de la base por destilación en el vacío y neutralización del residuo mediante un carbonato alcalino.

20. Los colorantes, obtenibles según el presente procedimiento, resultan bien solubles en agua cuando se presentan en forma de sus sales alcalinas, pudiendo servir para teñir y estampar los materiales más diversos, por ejemplo, de origen animal, como cuero lana, o seda, pero particularmente de materiales conteniendo celulosa, como lino, algodón, seda artificial, o lana celulósica a base de celulosa regenerada, además, también, de fibras artificiales de superpoliamidas o superpoliuretanos.
- 25.
- 30.

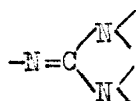
208694



Pueden ser convertidos según métodos de suyo conocidos, en los compuestos metálicos complejos, por ejemplo, en los compuestos complejos de hierro, manganeso, cromo, cobalto, níquel, o cobre de los correspondientes colorantes o,o'-dioxiazocicos. La transposición en los complejos metálicos puede tener lugar, de modo conocido, substancialmente, sobre la fibra, parcial o bien totalmente en el baño tintóreo.

Si se utiliza los colorantes exentos de metal para el teñido de fibras conteniendo celulosa, entonces se los transpone, ventajosamente sobre la fibra, por ejemplo, con arreglo a métodos conocidos en los complejos de cobalto, de níquel, o de preferencia, en los complejos de cobre, de los colorantes o,o'-dioxiazocicos, pudiendo, por ejemplo, trarse las coloraciones en baño fresco con sulfato de cobre. Con ventaja puede aplicarse, asimismo, el procedimiento descrito en la memoria de patente francesa núm. 809.893, según el cual, en el mismo baño, se tiñe primero, efectuando seguidamente el tratamiento con los medios que ceden metal. Como medios que ceden metal entran aquí en consideración, de preferencia, medios que ceden cobre y, particularmente, aquellos que son resistentes a las soluciones alcalinas, como tartratos de cobre complejos, o pirofosfato de cobre sódico.

También se obtienen coloraciones muy valiosas, si se trabaja según el procedimiento, conforme al cual las coloraciones o estampaciones producidas con colorantes exentos de metal, son tratadas posteriormente con tales soluciones acuosas, que contienen productos de condensación de formaldehido básicos de compuestos que presentan, a lo menos una vez, la agrupación atómica,



en la molécula o que, como cianamida, pueden pasar fácilmente en

208694



tales compuestos, y que contienen compuestos de cobre hidrosolubles. Tales procedimientos están descritos, por ejemplo, en la memoria de la patente española, nº 175.110.

- Con los disazocolorantes, obtenibles según el presente procedimiento, pueden ser teñidos, también muy ventajosamente, materiales conteniendo celulosa, si se utiliza baños tintóreos neutros hasta alcalinos, para cuya preparación son empleados una amina, de preferencia alifática, que presenta, por lo menos, un grupo amino separado del grupo OH por dos átomos de carbono; un compuesto de fósforo que se deriva de un ácido fosfórico, de preferencia, uno que tenga la composición  $H_{m+2}P_mO_{3m+1}$ , en la cual  $m$  significa un número entero, por ejemplo 2, un compuesto álcalirresistente de un metal de uno de los números atómicos 27 al 29, de preferencia uno, en el cual el metal forma un componente del compuesto de fósforo mencionado, y un colorante de la fórmula (2). Como medios que ceden metal, de la índole indicada, se determina al efecto, convenientemente, un pirofosfato de cobre alcalino, rindiendo particularmente buenos servicios el 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano como amina a adicionar.
- Para llevar a cabo el procedimiento tintóreo, descrito arriba, se utilizan con ventaja las preparaciones colorantes estables, que se caracterizan porque contienen un piro- o polifosfato de cobre alcalino y el colorante. Para la preparación de los baños tintóreos o de las soluciones madre que sirven para la preparación de los baños tintóreos, además de las preparaciones de dicha composición, sólo hace falta aún disolver la amina mencionada en agua, a cuyo efecto, si se trata de soluciones de concentración superior (soluciones madre), con ventaja, se evita una adición de electrolitos como cloruro sódico o sulfato sódico.
- Según los métodos de teñido y estampación, indicados arriba,

208694.9



tiene lugar muy fácilmente la formación de los complejos metálicos o,o'-dioxiazóicos sobre la fibra bajo escisión de los grupos de éster sulfúrico, obteniéndose por ello coloraciones que se distinguen por propiedades de solidez particularmente buenas y pureza de los tonos de color.

5.

En los siguientes ejemplos significan -en tanto no se advierte lo contrario-, las partes, partes en peso, los por cientos, por cientos en peso, estando indicadas las temperaturas en grados Celsius.

10.

EJEMPLO 1.

10,8 partes de 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenilo son bien amasadas en 50 partes de cloroformo. En esta suspensión se incorporan a gotas, en 20 minutos a temperatura ambiente, 14,2 partes de ácido clorosulfónico. Al cabo de una hora de agitación a 50-60°, es separado por filtración. Seguidamente se transpone la pasta por incorporación en una mezcla de 60 partes de carbonato sódico anhidro, 50 partes de agua y 50 partes de hielo, en la sal disódica. La sal disódica separada por aspiración y forma, secada, una preparación estable. La sal disódica del éster disulfúrico es un polvo casi incoloro que se disuelve en agua sin residuo.

15.

20.

La pasta, arriba obtenida, es mezclada íntimamente con 75 partes de hielo, 80 partes de una solución de cloruro sódico saturada y 6,9 partes de nitrito sódico. Luego se vierten 32 partes de ácido acético al 85 por ciento. Se continúa agitando breve tiempo por debajo de 0°, hasta la desaparición del ácido nitroso.

25.

31,5 partes de ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónico son disueltas en 150 partes de agua y 20 partes de solución de hidróxido sódico al 36 por ciento, y otra vez precipitadas con 105 partes de una suspensión de hidróxido cálcico al 20 por ciento.

30.

208694<sup>9</sup>



Seguidamente se enfría con 60 partes de hielo a 0° y se adiciona, de una vez, a la solución tetrazoica arriba indicada. Después de una hora de agitación se acidifica con ácido clorhídrico, se separa el colorante por aspiración y se suspende la pasta obteni-

5. da en 500 partes de agua. Se adiciona carbonato sódico hasta la reacción alcalina, se separa por precipitación mediante sal y se filtra. El colorante, así obtenido, forma un polvo oscuro que se disuelve en agua, carbonato sódico y solución de hidróxido sódico diluída, dando color azul y verde azulado al disolverlo en ácido sulfúrico concentrado. Tíñe al algodón, según el procedimiento de cuprificación ulterior en uno o dos baños, en tonos azules verdosos de muy buenas solideces a la humedad.
- 10.

EJEMPLO 2.

15. En 600 partes de piridina se incorporan, a gotas, 65 partes de ácido clorosulfónico, en cuya operación se mantiene la temperatura entre 20 y 30°, mediante refrigeración exterior. Seguidamente se introduce en el transcurso de 30 minutos 86,8 partes de colorante disazoico, obtenible por copulación de 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenil tetrazotado con ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónico y se agita 5 a 6 horas a 60 a 65°. Se separa la piridina por destilación en el vacío, neutralizando el residuo oleaginoso con solución de carbonato sódico al 10 por ciento. El colorante precipitado es separado por filtración y secado. Presenta las mismas propiedades como el disazocolorante obtenible según el ejemplo 1.
- 20.
- 25.

30. Si se esterifica los disazocolorantes obtenibles a base de 1 mol de 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado y 2 moles de ácido 2-(2'-metilfenilamino)-, 2-(4'-metilfenilamino)-2-(4'-clorofenilamino)-, o 2-(4'-metoxifenilamino)-5-oxinaftalín-7-sulfónico, conforme a las indicaciones anteriores, se obtienen



productos de propiedades similares.

208694

EJEMPLO 3.

5. En un baño tintóreo, que consiste en 4.000 partes de agua, 2 partes de carbonato sódico anhidro y 0,3 partes del colorante, obtenible según el ejemplo 1, párrafos primero a tercero, o según el ejemplo 2, párrafo primero, se introducen 100 partes de algodón a 50°, se hace subir la temperatura en el transcurso de 20 minutos a 90-95°, se adiciona 30 partes de sulfato sódico cristalizado, y se tiñe durante 30 minutos a 90-100°. Seguidamente se deja enfriar a aproximadamente 70° y se procede posteriormente según a), o b).

10. a) El material teñido es enjuagado con agua fría y tratado durante media hora en un baño que contiene 4.000 partes de agua, 3 partes de sulfato de cobre cristalizado, y 3 partes de ácido acético, a una temperatura de 60 a 70°. Seguidamente es enjuagado y secado. Se obtiene una coloración azul de buena solidez a la luz y muy buena solidez al lavado.

15. b) Se adiciona al baño tintóreo, enfriado a aproximadamente 70°, 1,5 parte de tartrato de cobre sódico complejo de reacción a aproximadamente neutra, se cuprifica media hora a aproximadamente 80° y se enjuaga el material teñido con agua fría. En caso deseado puede enjabonarse la coloración por tratamiento posterior durante mediana hora en un baño que contiene 5 g de jabón marsellés y 2 g. de carbonato sódico anhidro por litro de agua. Se obtiene una coloración azul de buena solidez a la luz y muy buena solidez al lavado.

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, empleando los medios, proporciones y temperaturas más adecuados a cada caso, por  
25. quedar todo éllo comprendido dentro del espíritu del invento.  
30.



208694

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

- 1ª.- Procedimiento para la preparación de disazocolorantes metalizables, caracterizado porque se transpone, partiendo de 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenilo y en cualquier sucesión, los dos grupos oxi que se encuentran en posición-3 y -3' del radical difenilo, en grupos ácidos de éster sulfúrico, y que se diazota los dos grupos amino que se encuentran en posición-4 y -4'- del radical difenilo, copulándolos con ácidos 2-arilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónicos.
5. 10.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se copula el éster 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenil-disulfúrico tetrazotado bilateralmente con ácidos 2-arilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónicos.
- 15.
- 3ª.-Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se transpone, en colorantes disazoicos que son obtenidos por copulación bilateral de 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado con ácidos 2-arilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónicos, los grupos oxi que se encuentran en posición-3 y -3' del radical difenilo, en agrupaciones de éster sulfúrico.
- 20.
- 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se utiliza como azocomponentes, tales ácidos 2-arilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónicos que contienen como radical arilo, un radical de la serie de los benzoles, libre
- 25.

208694<sup>9</sup>



de substituentes que surten efecto disolvente.

4ª.- Procedimiento para la preparación de disazocolorantes metalizables.

5. 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 9 de abril de 1953.-

p.a.

ME ISENN MIKALLES  
P.