

31



PATENTE DE INVENCION
=====

U.S. 394.049

316995

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de preparación de colorantes
disazoicos"

Solicitante: MARTIN MARIETTA CORPORATION,
entidad norteamericana, residente en
277 Park Avenue, New York, New York 10017,
EE. UU. de A.

La presente invención se relaciona con
colorantes y más particularmente con colorantes disazo,
sus compuestos complejos metálicos y con un método de
producción de los mismos.

5. Los colorantes de la presente invención

316995

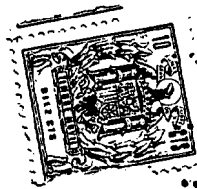
-2-



se caracterizan porque están constituidos por un miembro seleccionado del grupo de colorantes consistente en:

5. (1) Colorantes disazo correspondientes a la fórmula $X-N=N-R-N=N-X$, en la que X es un radical de la serie bencénica que lleva un grupo tiosulfato pendiente en una posición seleccionada del grupo consistente en meta y para respecto al adyacente grupo azo, y R es el radical de un naftol, cuyo radical naftol lleva por lo menos un sustitutivo hidroxilo en posición orto respecto a un grupo azo;
10. (2) Colorantes disazo tal como se definen en el subpárrafo (1) anterior, caracterizado además porque por lo menos uno de los radicales de la serie bencénica situado en posición orto respecto a dicho sustitutivo hidroxilo lleva en posición orto respecto al grupo azo adyacente un grupo capaz de formar un complejo metálico;
15. (3) Complejos de cromo de los colorantes disazo definidos en el subpárrafo (2) anterior;
20. (4) Complejos de cobalto de los colorantes disazo definidos en el subpárrafo (2) anterior;
- (5) Complejos de cobre de los colorantes disazo definidos en el subpárrafo (2) anterior;
25. (6) Complejos de níquel de los colorantes disazo definidos en el subpárrafo (2) anterior; y
- (7) Complejos de hierro de los colorantes disazo definidos en el subpárrafo (2) anterior.

30. El citado grupo tiosulfato pendiente puede ser un miembro seleccionado del grupo consistente en tiosulfato sódico, tiosulfato potásico, tiosulfato



amónico y ácido tiosulfúrico.

Los colorantes disazo de la presente invención pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende las operaciones de acoplar, bajo condi-

5. ciones ácidas, cantidades equimolares de un aminofeniltiosulfato diazotizado seleccionado del grupo consistente en meta-aminofeniltiosulfatos y para-aminofeniltiosulfatos diazotizados y un naftol capaz de acoplarse con dos proporciones equivalentes de una sal diazónica, formándose así un colorante monoazo; y luego
10. acoplar, bajo condiciones alcalinas, cantidades equimolares del resultante colorante monoazo y un aminofeniltiosulfato diazotizado, seleccionado del grupo consistente en meta-aminofeniltiosulfatos y para-
15. aminofeniltiosulfatos diazotizados.

- Los naftoles adecuados para su empleo en el método de la presente invención son los capaces de acoplarse con dos proporciones equivalentes de una sal diazónica, por ejemplo los naftoles que tienen dos
20. lugares en la molécula naftol en que puede ocurrir una reacción con una sal diazónica. Ejemplos ilustrativos de tales naftoles son los siguientes: Acido 8-amino-1-naftol-3,6-disulfónico; ácido 6-amino-1-naftol-3-sulfónico; ácido 6-anilino-1-naftol-3-sulfónico; ácido
25. 6-(4-nitro-m-toluidamido)-1-naftol-3-sulfónico; ácido 8-amino-1-naftol-5-sulfónico; ácido 5-amino-1-naftol-3-sulfónico; 1-naftol; 1,5-naftalenodiol; ácido 1-naftol-8-sulfónico; ácido 4,5-dihidroxi-1-naftalenosulfónico; ácido 6,7-dihidroxi-2-naftalenosulfónico;
30. 5-amino-1-naftol; 8-amino-2-naftol y 8-amino-1-naftol.

316995

31 AGO 1938



-4-

También pueden prepararse complejos metálicos de muchos de los colorantes disazo de la presente invención. Estos complejos pueden ser de cromo, cobalto, cobre, níquel o hierro.

5. En todos los colorantes disazo no metalizados de la presente invención, por lo menos tiene lugar un sustitutivo hidroxilo del radical naftol en posición orto respecto a un grupo azo y cuando el radical del aminofeniltiosulfato diazotizado acoplado en posición orto respecto a dicho sustitutivo hidroxilo tiene también un grupo metalizable situado en posición orto respecto al citado grupo azo, pueden reaccionarse proporciones equivalentes del colorante disazo y una sal de cobre, níquel, hierro, cobalto o cromo para formar un complejo metálico del colorante disazo que tenga una relación entre átomos metálicos y moléculas de tinte de 1:1. Así, puede prepararse un complejo metálico 1:1 de un colorante disazo mediante un procedimiento que comprende la operación de reaccionar cantidades equivalentes de un miembro seleccionado del grupo consistente en sales de cobre, níquel, hierro, cobalto y cromo y un colorante disazo de fórmula $X-N=N-R-N=N-X_1$, en la que X es un radical de la serie bencénica que lleva un grupo tiosulfato en una posición seleccionado del grupo de posiciones consistentes en meta y para respecto al grupo azo adyacente a X; R es el radical de un naftol que lleva un sustitutivo hidroxilo en posición orto respecto al grupo azo adyacente a X_1 ; y X_1 es un radical de la serie bencénica que lleva un grupo tiosulfato pendiente en una
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

316995₃

-5-

- posición seleccionada del grupo consistente en meta y para respecto al grupo azo adyacente a X_1 , llevando también dicho radical X_1 en posición orto respecto al grupo azo adyacente un grupo capaz de formar un complejo metálico.
5. Los colorantes disazo no metalizados descritos en el párrafo precedente pueden premetalizarse también para formar un complejo metálico del colorante disazo en el que la relación entre átomos metálicos y moléculas sea de 1:2, reaccionando dos equivalentes del colorante disazo no metalizado con un equivalente de una sal de níquel, cromo o cobalto. Así, puede prepararse un complejo metálico 1:2 de un colorante disazo mediante un procedimiento que comprende la operación
10. de reaccionar una cantidad equivalente de un miembro seleccionado del grupo consistente en sales de níquel, cobalto y cromo con dos cantidades equivalentes de un colorante disazo de fórmula $X-N=N-R-N=N-X_1$, en la que X es un radical de la serie bencénica que lleva un grupo tiosulfato pendiente en una posición seleccionada del grupo consistente en meta y para respecto al grupo azo adyacente a X; R es el radical de un naftol que lleva un sustitutivo hidroxilo en posición orto respecto al grupo azo adyacente a X_1 ; y X_1 es
15. un radical de la serie bencénica que lleva un grupo tiosulfato pendiente en una posición seleccionada del grupo de posiciones consistente en meta y para respecto al grupo azo adyacente a X_1 , llevando también dicho radical X_1 en posición orto respecto al
20. grupo azo adyacente un grupo capaz de formar un com-
- 25.
- 30.

316995

-6-



plejo metálico.

- En algunos de los colorantes disazo no metalizados de la presente invención, por ejemplo los preparados a partir de 1,5-naftalenodiol ó ácido 4,5-dihidroxi-1-naftalenosulfónico o ácido 6,7-dihidroxi-2-naftalenosulfónico, un sustitutivo hidroxilo del naftol tiene lugar en posición orto respecto a cada uno de los grupos azo; y cuando los radicales de ambos aminofeniltiosulfatos diazotizados de estos colorantes tienen también un grupo metalizable situado en posición orto respecto a sus grupos azo, puede reaccionarse una cantidad equivalente del colorante disazo no metalizado y dos cantidades equivalentes de una sal de cobre, níquel, hierro, cobalto o cromo para formar un complejo metálico del colorante disazo con una relación entre átomos metálicos y moléculas de tinte de 2:1. Así, puede prepararse un complejo metálico 2:1 de un colorante disazo mediante un procedimiento que comprende la operación de reaccionar dos cantidades equivalentes de un miembro seleccionado del grupo consistente en sales de cobre, níquel, hierro, cobalto y cromo con una cantidad equivalente de un colorante disazo de fórmula $X_1-N=N-R-N=N-X_1$, en la que R es el radical de un naftol que lleva un sustitutivo hidroxilo en posición orto respecto a cada uno de los grupos azo y X_1 es un radical de la serie bencénica que lleva un grupo tiosulfato pendiente en una posición seleccionada del grupo de posiciones consistente en meta y para respecto al grupo azo adyacente, llevando también dicho radical X_1 en posición orto respecto al puente azo adyacente un
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



grupo capaz de formar un complejo metálico.

Tal como se emplea aquí, el término colorante disazo no metalizado significa un colorante disazo que no ha sido transformado en un complejo metálico.

5. Los colorantes de la presente invención son adecuados para colorear fibras, siendo excelentemente adecuados para teñir e imprimir tejido de algodón. Los tejidos obtenidos con los colorantes de la presente invención se caracterizan particularmente por sus buenas propiedades de resistencia a la humedad.
10. Los colorantes de la presente invención pueden aplicarse a tejido de algodón mediante impregnación sobre el mismo, a 60°C, de una solución colorante consistente en 20 partes de tinte, 100 partes de tiourea, 2 partes de inhibidor de migración de alginato sódico, 878 partes de agua y, si se emplea la forma de ácido tiosulfúrico del tinte, suficiente ceniza de sosa para solubilizar el tinte; exprimido hasta un 60% de absorción de humedad, basado en el peso del tejido; presecado hasta un contenido del 10% de humedad; y calentamiento en un horno de curado durante un minuto a 210°C para fijar el tinte.
15. Las impresiones pueden efectuarse de manera similar. Por ejemplo, puede prepararse una dispersión de los tintes de la presente invención con 20 partes de tinte, 2 partes de agente dispersante, 4 partes de dietilenoglicol, suficiente ceniza de sosa para hacer alcalina la composición y 72 partes de agua. Puede prepararse una pasta de imprimir con
- 20.
- 25.
- 30.

316995

31 AGO.



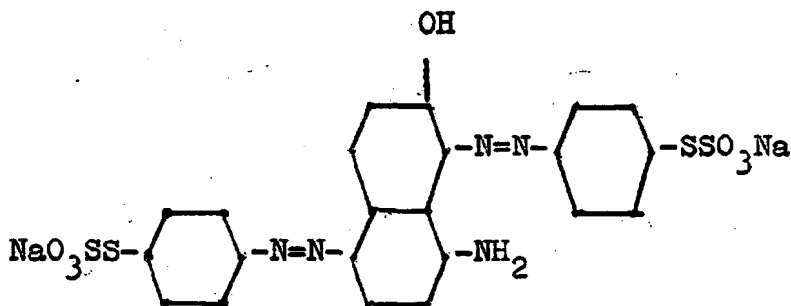
-8-

- 12,5 partes de la anterior dispersión de tinte, 10 partes de urea, 5 partes de tiourea y 72,5 partes de espesador de fécula de maíz acuosa al 12%. La pasta de imprimir puede aplicarse a tejido de algodón, presecarse el tejido y calentarse luego en un horno de curado a 210°C, durante 1,5 minutos para fijar el tinte.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la invención.

10. EJEMPLO 1 -

El colorante disazo soluble en aguas negras, de fórmula



puede prepararse como sigue:

15. Se diazotiza una molécula-gramo de S-4-aminofeniltiosulfato sódico disolviendo 227 g de S-4-aminofeniltiosulfato sódico en 500 ml de agua, enfriando a 0°C, añadiendo 250 g de ácido muriático de 20% Be. y añadiendo 345 g de NO₂Na acuosa al 20% a 0-5°C, a medida que se consume. Se añade suficiente ácido sulfámico, aproximadamente de 0,25 a 2 g, para hacer la solución negativa al papel de almidón-KI, separando así el exceso de ácido nitroso. Se produce así la sal diazónica, parcialmente en solución, que se man-

316995

31 A60



-9-

tiene a 0°C.

- Se disuelve una molécula-gramo (159 g) de 8-amino-2-naftol y 125 g de ácido muriático de 20° Be. en 500 ml de agua a 60°C. Se clarifica la solución añadiéndose 10 g de carbón vegetal activo, agitando, filtrando y recuperando el filtrado. Este se enfría a 0°C y se le añade con agitación la anterior solución parcial de sal diazónica a 0°C, continuándose la agitación mientras se deja subir la temperatura al valor ambiente, hasta que se completa el acoplamiento. Se requerirán aproximadamente 12 horas para completar el acoplamiento (el completamiento de la reacción es indicado por la ausencia de coloración violeta cuando se rocía una muestra sobre papel filtrante, rayado con resorcinol acuoso y se añade una solución acuosa de ceniza de sosa). El resultante colorante monoazo, en el que el acoplamiento se ha producido en posición para respecto a la amina del amino-naftol, es filtrado y recuperado como sólido y se lavan los sólidos con una solución acuosa al 1% de ácido clorhídrico a temperatura ambiente para separar todo el 8-amino-2-naftol no reaccionado y se recupera como masa de prensa húmeda. Esta masa húmeda se disuelve y alcaliniza añadiéndose 5 litros de agua y una molécula-gramo (40 g) de sosa cáustica a temperatura ambiente, diluyendo con agua hasta 10 litros y añadiendo 2000 g de ceniza de sosa acuosa al 20%. La solución del colorante monoazo es enfriada a 0°C.

- Se diazotiza otra molécula-gramo de S-4-aminofeniltiosulfato sódico como se describe ante-



riormente y se añade, a 0°C y durante un período de una hora, a la anterior solución del colorante monóazo. Se agita la composición durante una hora a 0°C y resulta una solución de la forma tiosulfato sódico del colorante disazo.

5.

El producto colorante disazo puede recuperarse por evaporación de la solución de la forma tiosulfato sódico del colorante hasta su desecación; bien puede recuperarse añadiendo suficiente cloruro sódico a la solución, para que aquél quede presente en esta en un 10% en peso, recuperando el precipitado resultante y secando a 60°C.

10.

Si la forma deseada es la de tiosulfato potásico del colorante disazo, pueden emplearse cantidades equivalentes de compuestos potásicos análogos a los compuestos sódicos utilizados en el procedimiento anterior.

15.

Si la forma tiosulfato amónica del colorante disazo es la deseada, la forma tiosulfato sódico o potásico del colorante puede neutralizarse con un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico, lavarse el precipitado resultante con agua, alcalinizarse con hidróxido amónico y evaporarse hasta su desecación.

20.

La forma ácido tiosulfúrica del colorante puede prepararse acidificando ligeramente una solución de la forma tiosulfato sódica, potásica o amónica del colorante con un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico, a temperatura ambiente, y recogiendo, lavando y secando el precipitado resultante.

25.

30.

EJEMPLOS 2-15

316995

31 460



-11-

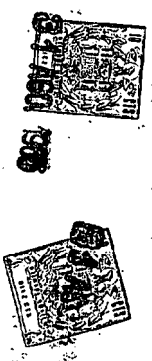
En los ejemplos indicados en la siguiente tabla, el procedimiento es el mismo señalado en el anterior ejemplo 1 y los ejemplos de la tabla indican que se acoplan cantidades equimolares de la sal diazónica preparada a partir del aminofeniltiosulfato de la

5. segunda columna y el naftol de la tercera columna, bajo condiciones ácidas, alcalinizándose luego para formar el colorante monoazo de la cuarta columna, y que se acoplan cantidades equimolares del colorante monoazo
10. y la sal diazónica preparada a partir del aminofeniltiosulfato de la quinta columna, bajo condiciones alcalinas, resultante finalmente el colorante disazo de la sexta columna, que tiene el color mostrado en la séptima columna.

15.

316995

Ejemplo N°	Aminofenil-tiosulfato	Nafтол	Colorante monoazo	Aminofenil-tiosulfato sódico	Colorante diazo	Color
2	S-(4-amino-fenil)-tio-sulfato sódico	Acido 8-amino-1-naftol-5-sulfónico		S-(4-amino-fenil)-tio-sulfato sódico		Azul
3	S-(5-amino-2-clorofenil)-tio-sulfato potásico	Acido 8-amino-1-naftol-3,6-disulfónico		S-(5-amino-2-clorofenil)-tio-sulfato potásico		Azul marino
4	S-(5-amino-2-bromofenil)-tio-sulfato amónico	Acido 6-amino-1-naftol-3-sulfónico		S-(5-amino-2-bromofenil)-tio-sulfato amónico		Burdeos
5	S-(4-amino-3-fluorofenil)-tio-sulfato sódico	Acido 6-anilino-1-naftol-3-sulfónico		S-(4-amino-3-fluorofenil)-tio-sulfato sódico		Id.
6	S-(3-amino-4-metilfenil)-tio-sulfato sódico	Acido 6-(4-nitro-m-toluenamido)-1-naftol-3-sulfónico		S-(3-amino-4-metilfenil)-tio-sulfato sódico		Id.



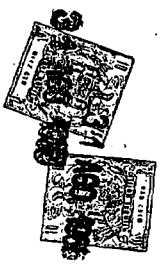
316995

Ejemplo N°	Aminofenil-tiosulfato	Naftol	Colorante monoazo	Aminofenil-tiosulfato sódico	Colorante diazo	Color
7	S-(3-amino-5-etilfenil)tiósulfato potásico	Acido 5-amino-1-naftol-3-sulfónico		S-(3-amino-5-etilfenil)tiósulfato potásico		Burdeos
8	S-(4-amino-3-metoxifenil)tiósulfato amónico	1-naftol		S-(4-amino-3-metoxifenil)tiósulfato amónico		Pardo
9	S-(3-amino-5-etoxifenil)tiósulfato sódico	1,5-naftaleína		S-(3-amino-5-etoxifenil)tiósulfato sódico		Olivea
10	S-(5-amino-2-sulfonamidoetil)tiósulfato sódico	Acido 1-naftol-8-sulfónico		S-(5-amino-2-sulfonamidoetil)tiósulfato sódico		Violeta
11	S-(2-fenilsulfonamido-4-aminofenil)tiósulfato potásico	Acido 4,5-dihidroxi-1-naftaleno-sulfónico		S-(2-fenilsulfonamido-4-aminofenil)tiósulfato potásico		Azul



316905

Ejemplo nº	Aminofenil-tiosulfato	Nafтол	Colorante monoazo	Aminofenil-tiosulfato sódico	Colorante disazo	Color
12	S-(4-amino-3-hidroxi-fenil)-tiosulfato amónico	Acido 6,7-dihidroxi-2-naftaleno-sulfónico		S-(4-amino-3-hidroxi-fenil)-tiosulfato amónico		Burdeos
13	S-(4-amino-3-metoxi-fenil)-tiosulfato sódico	5-amino-1-naftol		S-(4-amino-3-metoxi-fenil)-tiosulfato sódico		Azul
14	S-4-amino-fenil-tiosulfato sódico	8-amino-1-naftol		S-4-amino-fenil-tiosulfato sódico		Azul
15	Id.	Acido 6-amino-1-naftol-3-sulfónico		Id.		Violeta

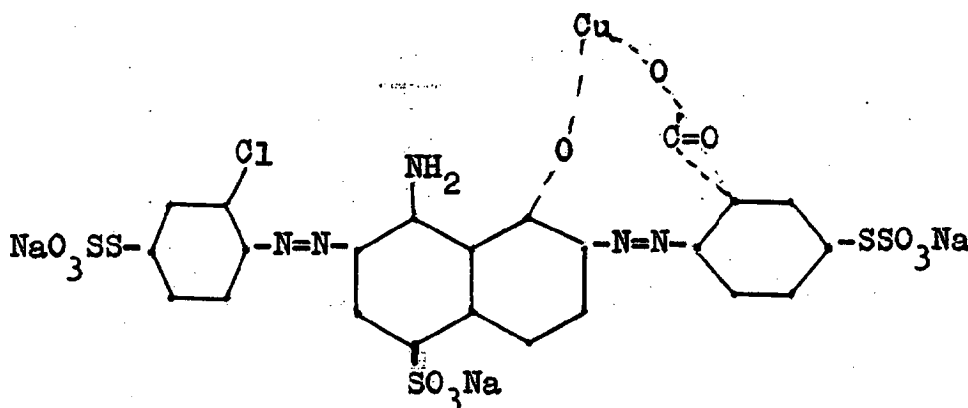


316995

-15-

EJEMPLO 16 -

El colorante premetalizado azul de fórmula

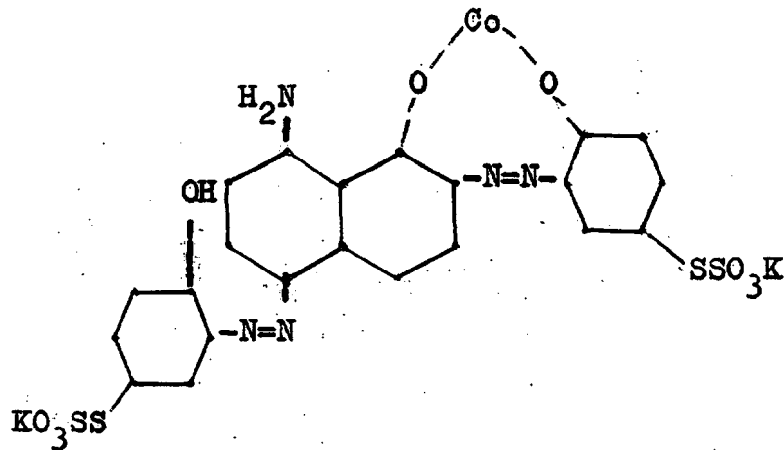


puede prepararse como sigue.

5. Se acopla una molécula-gramo de S-(3-cloro-4-aminofenil)tiosulfato sódico diazotizado con una molécula-gramo de ácido 8-amino-1-naftol-5-sulfónico para formar un colorante monoazo y éste se acopla con una molécula-gramo de S-(3-metanoato sódico 4-aminofenil)tiosulfato sódico para formar un colorante disazo, de la manera descrita en el anterior ejemplo 1.
10. Se premetaliza una molécula-gramo del resultante colorante disazo como sigue. Se añade el colorante disazo a 10 litros de agua y se calienta a 80°C. A esto se añade una solución de sulfato de cobre que ha sido preparada disolviendo 249,71 g de sulfato de cobre pentahidratado en 3 litros de agua a 90°C, enfriando a 25°C y volviendo a disolver con 1000 g de amoníaco acuoso al 28%. Se calienta la composición a 80°C durante dos horas y el colorante metalizado se separa al salificarse con cloruro sódico.
- 15.
- 20.

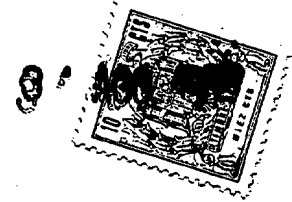
EJEMPLO 17 -

El colorante premetalizado gris de fórmula

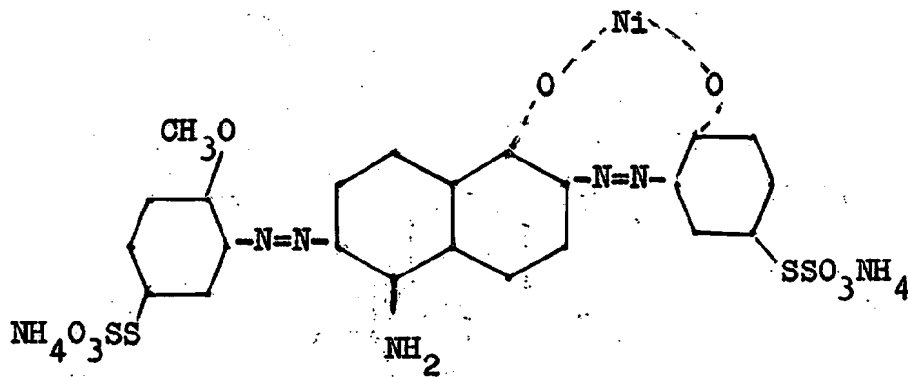


puede prepararse como sigue.

5. Se acopla una molécula-gramo de S-(3-amino-4-hidroxifenil)tiosulfato potásico diazotizado con una molécula-gramo de 8-amino-1-naftol para formar un colorante monoazo, y se acopla el resultante colorante monoazo con una molécula-gramo de S-(3-amino-4-hidroxifenil)tiosulfato potásico diazotizado para formar un colorante disazo, como se describe en el ejemplo 1.
10. Se añade una molécula-gramo del resultante colorante disazo a 10 litros de agua y se calienta a 80°C. A esto se añaden 281,1 g de $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 3 litros de agua y la composición se calienta a 80°C durante dos horas. El colorante metalizado se separa al salificar con cloruro potásico.
- 15.

EJEMPLO 18 -

El colorante premetalizado gris de fórmula



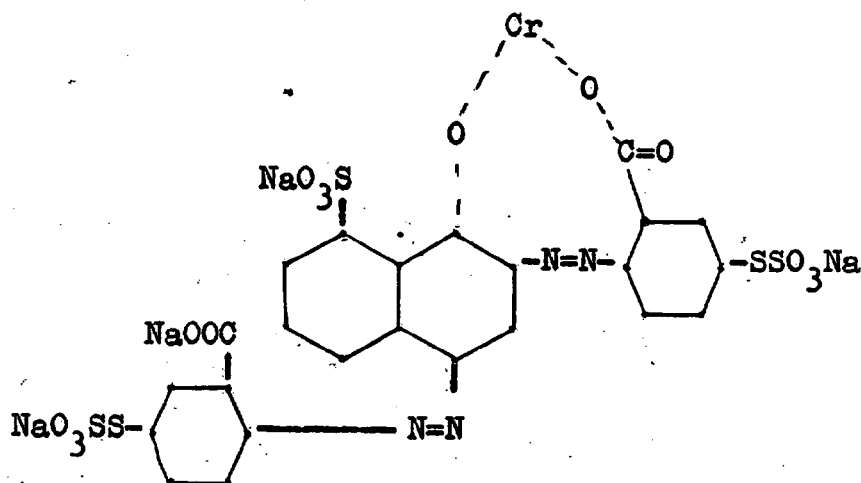
puede prepararse como sigue.

5. Se acopla una molécula-gramo de S-(3-amino-4-metoxifenil)tiosulfato sódico diazotizado con una molécula-gramo de 5-amino-1-naftol para formar un colorante monoazo, se acopla éste con una molécula-gramo de S-(3-amino-4-metoxifenil)tiosulfato sódico diazotizado para formar un colorante disazo y éste se convierte en la forma tiosulfato amónico, como se describe en el Ejemplo 1.
- 10.

15. Se añade una molécula-gramo del resultante colorante disazo a 10 litros de agua y se calienta a 80°C. A esto se añaden 262,85 g de $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en tres litros de agua. La composición se calienta a 80°C durante dos horas. El colorante metalizado puede recuperarse por evaporación hasta su secamiento.

20. EJEMPLO 19 -

El colorante premetalizado azul de fórmula



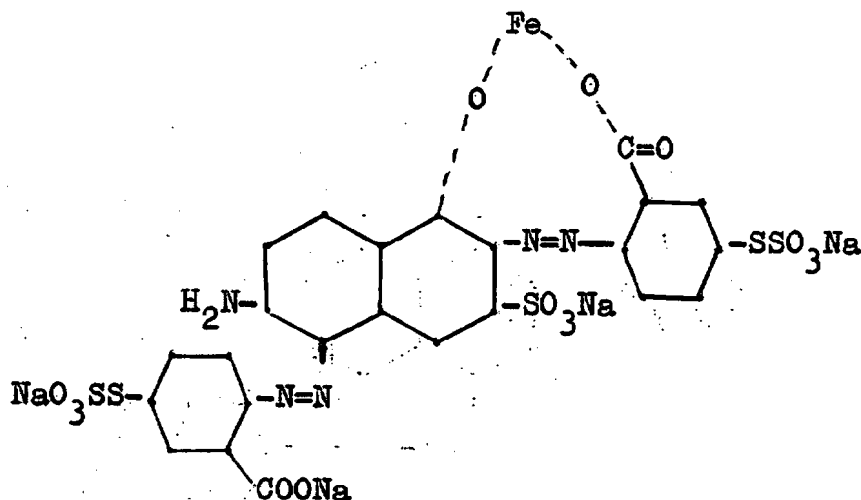
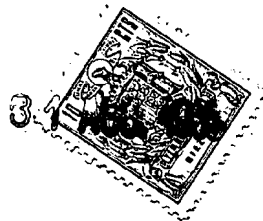
puede prepararse como sigue:

Se acopla una molécula-gramo de S-(4-amino-3-metanoato sódico-fenil)tiosulfato sódico con una molécula-gramo de ácido 1-naftol-8-sulfónico para formar un colorante monoazo y este colorante se acopla con una molécula-gramo de S-(4-amino-3-metanoato sódico-fenil)tiosulfato sódico diazotizado para formar un colorante disazo, de la manera descrita en el anterior ejemplo 1.

- 5.
10. Se añade una molécula-gramo del resultante colorante disazo a 10 litros de agua y se calienta a 60°C. A esto se añaden 594,32 g de una solución acuosa al 50% de acetato de cromo monohidrato. La composición se calienta a 80°C durante dos horas. El colorante metalizado se separa al salificar con cloruro sódico.
- 15.

EJEMPLO 20 -

El colorante premetalizado oliva de fórmula



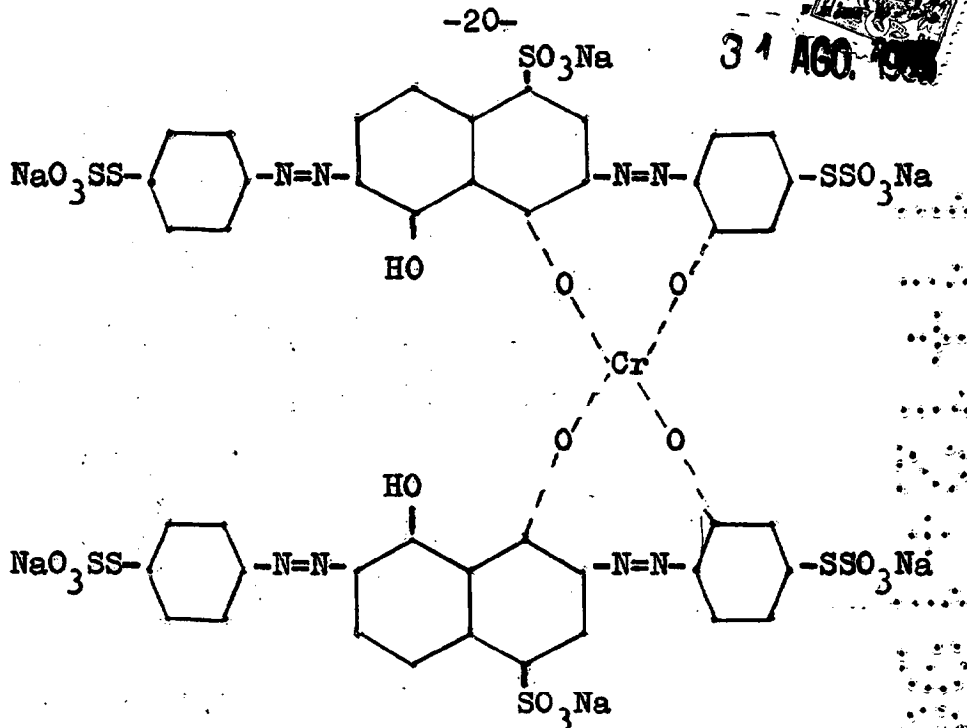
puede prepararse como sigue.

5. Se acopla una molécula-gramo de S-(4-amino-3-metanoato sódico-fenil)tiosulfato sódico diazotizado con una molécula-gramo de ácido 6-amino-1-naftol-3-sulfónico para formar un colorante monoazo y éste se acopla con una molécula-gramo de S-(4-amino-3-metanoato sódico-fenil)tiosulfato sódico diazotizado para formar un colorante disazo, de la manera descrita en el anterior ejemplo 1.

10. Se premetaliza una molécula-gramo del colorante disazo añadiéndole 10 litros de agua y también 162,21 g de Cl_3Fe disueltos en tres litros de agua, calentando a 80°C y manteniendo esta temperatura durante dos horas mientras se mantiene un pH de 7 añadiendo sosa cáustica en la medida necesaria. El colorante metalizado se separa al salificar con cloruro sódico.

EJEMPLO 21 -

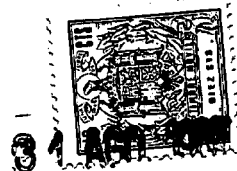
El colorante premetalizado azul de fórmula



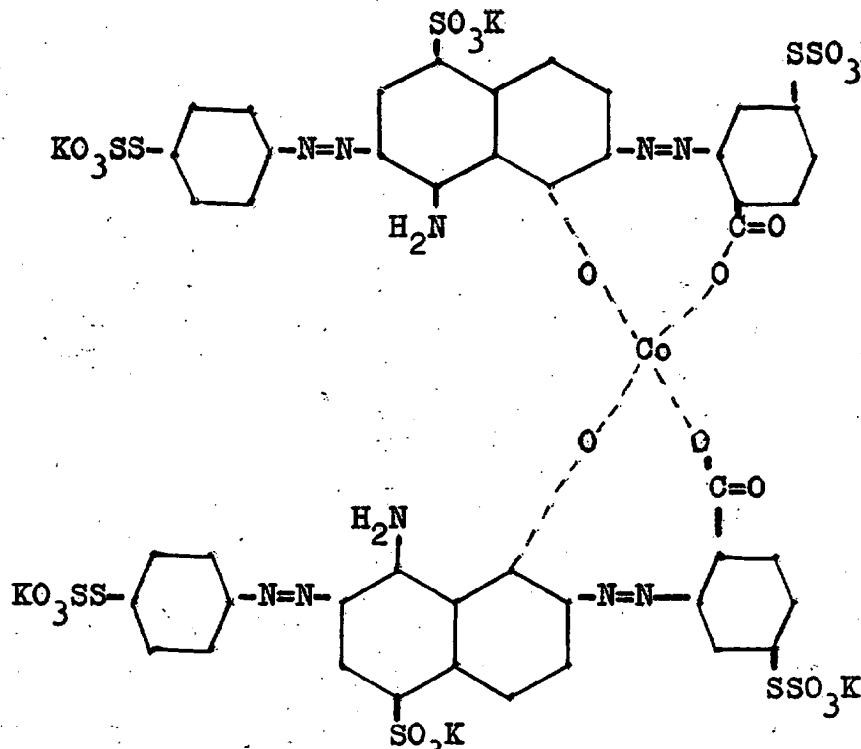
puede prepararse como sigue.

Se acoplan dos molécula-gramo de S-4-amino-feniltiosulfato sódico diazotizado con dos molécula-gramo de ácido 4,5-dihidroxi-1-naftalenosulfónico para formar un colorante monoazo y éste se acopla con dos moléculas-gramo de S-(3-hidroxi-4-aminofenil)tiosulfato sódico diazotizado para formar un colorante disazo de la manera descrita en el anterior ejemplo 1.

10. Se premetalizan dos moléculas-gramo del resultante colorante disazo como sigue. Se añade el colorante disazo a 20 litros de agua a 60°C. A esto se añaden 594,32 g de una solución acuosa al 50% de acetato de cromo y se calienta la composición a 80°C durante dos horas mientras se mantiene un pH de 7. El colorante metalizado se separa al salificar con cloruro sódico.

EJEMPLO 22 -

El colorante premetalizado gris de fórmula



puede prepararse como sigue.

5. Se acoplan dos moléculas-gramo de S-4-amino-feniltiosulfato potásico diazotizado con dos moléculas-gramo de ácido 8-amino-1-naftol-5-sulfónico para formar un colorante monoazo y éste se acopla con dos moléculas-gramo de S-(3-amino-4-metanoato potásico-fenil)tiosulfato potásico diazotizado para formar un colorante disazo, de la manera descrita en el anterior ejemplo 1.

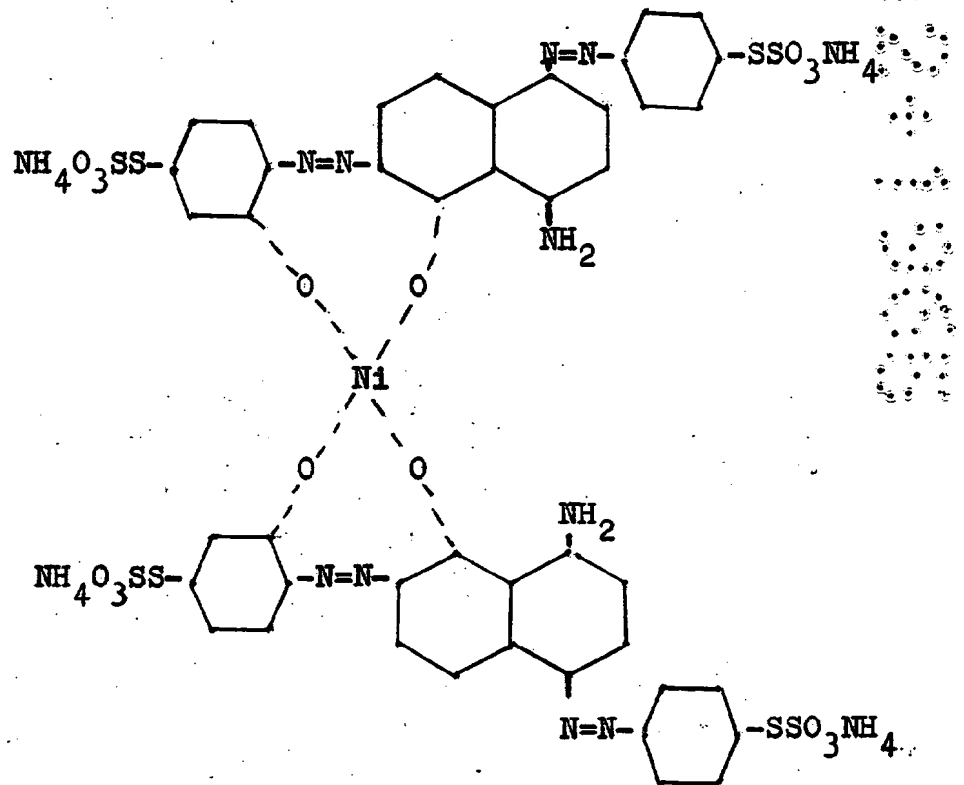
15. El colorante resultante disazoico se premetaliza como sigue. Se añaden dos moléculas-gramo del colorante disazo a 20 litros de agua y se calienta a 80°C. A esto se añaden 281,1 g de $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 3 litros de agua y el material resultante se

calienta a 80°C. durante dos horas. El colorante metalizado se separa al salificar con cloruro potásico.

EJEMPLO 23 -

El colorante premetalizado azul de fórmula

5. mula



puede prepararse como sigue:

Se acoplan dos moléculas-gramo de S-4-aminofeniltiosulfato sódico diazotizado con dos moléculas-gramo de 8-amino-1-naftol para formar un colorante monoazo y éste se acopla con dos moléculas-gramo de S-(4-amino-3-metoxifenil)tiosulfato sódico diazotizado para formar un colorante disazo y éste se convierte en su forma de sal amónica de la manera descrita en el anterior ejemplo 1.

15. El colorante disazo es premetalizado como

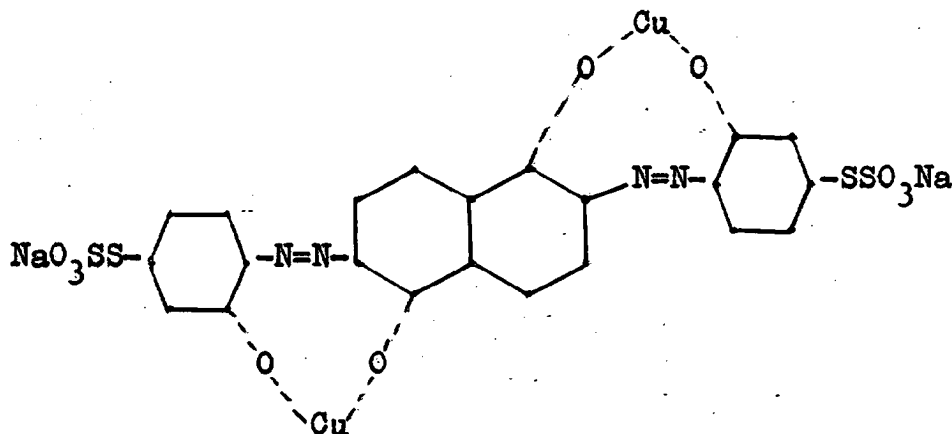


3

- sigue. Se añaden dos moléculas-gramo del resultante colorante disazo a 20 litros de agua y se calienta a 80°C. A esto se añaden 262,85 g de $\text{SO}_4\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en tres litros de agua. La composición se calienta a 80°C durante dos horas. El colorante metalizado se separa al salificar con cloruro amónico.

EJEMPLO 24 -

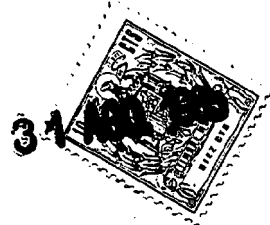
El colorante premetalizado gris de fórmula



10. puede prepararse como sigue.

Se acopla una molécula-gramo de S-(4-amino-3-metoxifenil)tiosulfato sódico diazotizado con una molécula-gramo de 1,5-naftalenodiol para formar un colorante monoazo y éste se acopla con una molécula-gramo de S-(4-amino-3-metoxifenil)tiosulfato sódico diazotizado para formar un colorante disazo, de la manera descrita en el ejemplo 1.

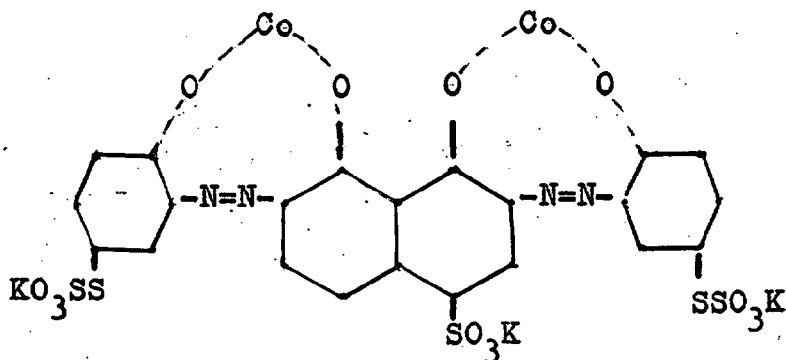
15. El colorante disazo es premetalizado como sigue. Se añade una molécula-gramo del mismo a 10 litros de agua y se calienta a 80°C. A esto se añade una
- 20.



- solución de sulfato de cobre que ha sido preparada disolviendo 599,42 g de sulfato de cobre pentahidratado en seis litros de agua a 90°C, enfriando a 25°C, y volviendo a disolver con 2000 g de amoníaco acuoso al 28%. La composición se calienta a 80°C. durante dos horas y el colorante metalizado se separa al salificar con cloruro sódico.

EJEMPLO 25 -

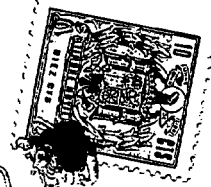
10. El colorante premetalizado negro de fórmula



puede prepararse como sigue:

15. Se acopla una molécula-gramo de S-(3-amino-4-hidroxifenil)tiosulfato potásico diazotizado con una molécula-gramo de ácido 4,5-dihidroxi-1-naftaleno-sulfónico para formar un colorante monoazo y éste se acopla con una molécula-gramo de S-(3-amino-4-hidroxifenil)tiosulfato potásico diazotizado para formar un colorante disazo, de la manera descrita en el ejemplo 1.

20. El colorante disazo se premetaliza como sigue: Se añade una molécula-gramo del colorante resultante disazoico a 10 litros de agua y se calienta

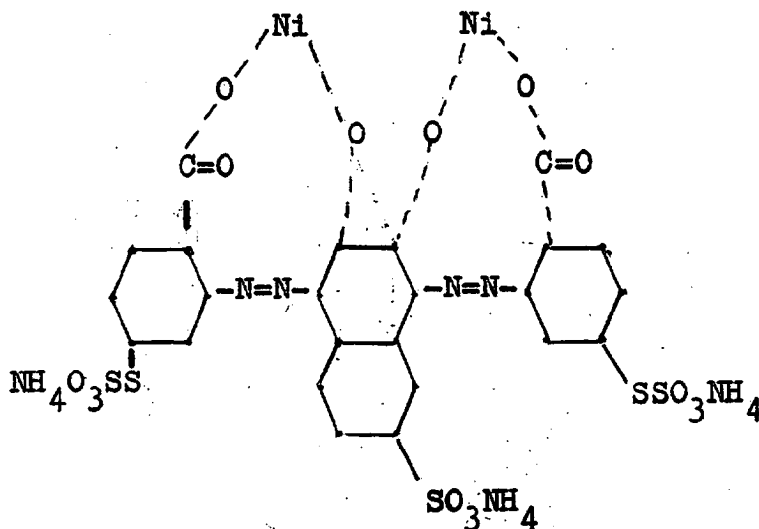


a 80°C. A esto se añaden 562,2 g de $\text{SO}_4\text{Co}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 6 litros de agua y el material resultante se calienta a 80°C durante dos horas. El colorante premetalizado se separa al salificar con cloruro potásico.

5.

EJEMPLO 26 -

El colorante premetalizado gris de fórmula



puede prepararse como sigue.

10.

Se acopla una molécula-gramo de S-(3-amino-4-metanoato sódico-fenil)tiosulfato sódico diazotizado con una molécula-gramo de ácido 6,7-dihidroxi-2-naftaleno-sulfónico para formar un colorante monoazo y éste se acopla con una molécula-

15.

gramo de S-(3-amino-4-metanoato sódico-fenil)tiosulfato sódico diazotizado para formar un colorante disazo y éste se convierte en su forma de sal amónica de la manera descrita en el ejemplo 1.

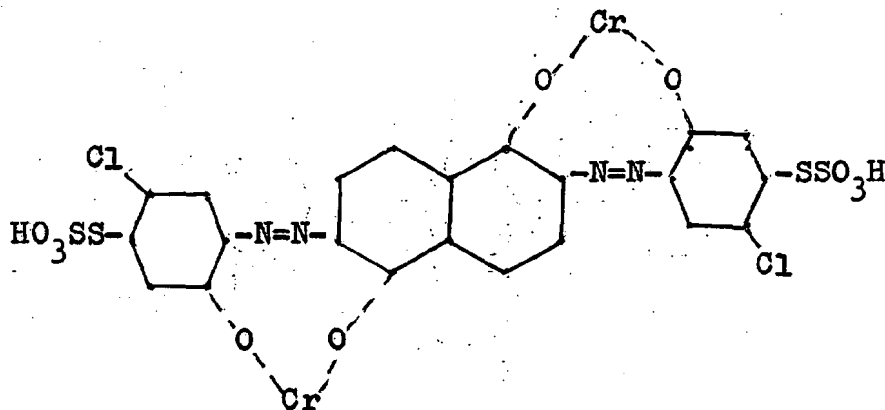
El colorante disazo se premetaliza como



- sigue. Se añade una molécula-gramo del mismo a 10 litros de agua y se calienta a 80°C. A esto se añaden 525,7 g de $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 6 litros de agua. Se calienta la composición a 80°C durante dos horas y se separa el colorante metalizado al salificar con cloruro amónico.
- 5.

EJEMPLO 27 -

El colorante premetalizado pardo de fórmula

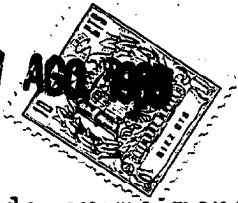


10. puede prepararse como sigue.

Se acopla una molécula-gramo de S-(4-amino-2-cloro-5-metoxifenil)tiosulfato sódico diazotizado con una molécula-gramo de 1,5-naftalenodiol para formar un colorante monoazo y éste se acopla

15. con una molécula-gramo de S-(4-amino-2-cloro-5-metoxifenil)tiosulfato sódico para formar un colorante disazo, de la manera descrita en el ejemplo 1.

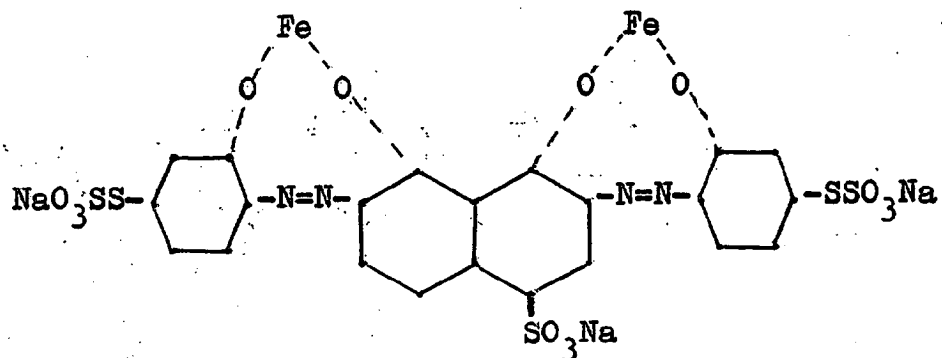
20. El colorante disazo se premetaliza como sigue: Se añade una molécula-gramo del mismo a 10 litros de agua a 60°C. A esto se añaden 1188 g de



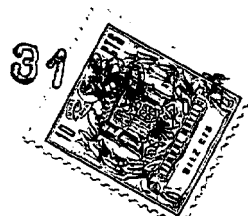
- una solución acuosa al 50% de acetato de cromo monohidrato y la composición se calienta a 80°C durante dos horas mientras se mantiene a un pH de 7. La forma de sal sódica del colorante se separa al salificar con cloruro sódico y se hace acidificar ligeramente a temperatura ambiente con ClNa 0,1N para convertirla a la forma ácida.
- 5.

EJEMPLO 28 -

10. El colorante premetalizado oliva de fórmula



- puede prepararse como sigue.
15. Se acopla una molécula-gramo de S-(4-amino-3-metoxifenil)tiosulfato sódico diazotizado con una molécula-gramo de ácido 4,5-dihidroxi-1-naftalenosulfónico para formar un colorante monoazo y éste se acopla con una molécula-gramo de S-(4-amino-3-metoxifenil)tiosulfato sódico para formar un colorante disazo, de la manera descrita en el anterior ejemplo 1.
20. El colorante disazo se premetaliza como sigue. A una molécula-gramo del colorante disazo se



añaden 10 litros de agua y también 324,42 g de Cl_3Fe disueltos en 6 litros de agua. La composición se calienta a 80°C y se mantiene a esta temperatura durante dos horas mientras se añade sosa cáustica en la medida necesaria para mantener el pH en 7. El colorante metalizado se separa al salificar con cloruro sódico.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica Ser. nº 394.049 de 2 de septiembre de 1.964 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COLORANTES DISAZOICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1º - Procedimiento de preparación de colorantes disazoicos, que comprende, en una primera etapa acoplar, bajo condiciones ácidas, cantidades equimoleculares de un aminofeniltiosulfato diazotizado, seleccionado del grupo consistente en meta-amino-fenil-tiosulfatos y para-amino-fenil-tiosulfatos diazotizados y un naftol capaz de acoplarse con dos proporciones equivalentes de una sal diazónica, formándose



- así un colorante monoazo, caracterizado porque a continuación se realiza el acoplamiento, bajo condiciones alcalinas, de cantidades equimoleculares del colorante monoazo resultante y un amino-fenil-tiosulfato diazotizado, seleccionado del grupo consistente en meta-amino-fenil-tiosulfatos y para-amino-fenil tiosulfatos diazotizados.
- 5.
- 2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque a continuación se efectúa la metalización de aquellos colorantes en los que esta operación es posible con sales metálicas.
- 10.
- 3ª - Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se forma el complejo metálico 1:1 de los colorantes disazo de fórmula $X-N=N-R-N=N-X_1$, en la que X es un radical de la serie bencénica que lleva un grupo tiosulfato pendiente en posición meta o para respecto al grupo azo adyacente a X; R es el radical de un naftol que lleva un sustitutivo hidroxilo en posición orto respecto al grupo azo adyacente a X_1 ; y X_1 es un radical de la serie bencénica que llevan un grupo tiosulfato pendiente en posición meta ó para respecto al grupo azo adyacente a X_1 , llevando también dicho radical X_1 en posición orto respecto al grupo azo adyacente un grupo capaz de formar un complejo metálico, mediante reacción de cantidades equivalentes de una sal metálica y un colorante de fórmula arriba indicada.
- 15.
- 20.
- 25.
- 4ª - Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque la sal metálica se elige del grupo formado por sales de cobre, níquel, hierro,
- 30.

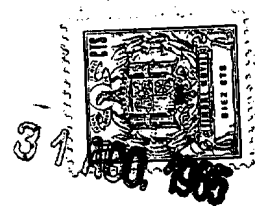


cobalto y cromo.

5. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se forma el complejo metálico 1:2 de los colorantes disazo de fórmula $X-N=N-R-N=N-X_1$, en la que X, R y X_1 tienen el significado de arriba, mediante reacción de una cantidad equivalente de una sal metálica con dos cantidades equivalentes del colorante disazo de fórmula arriba indicada.
10. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la sal metálica se elige del grupo formado por sales de níquel, cobalto y cromo.
15. 7ª - Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se forma el complejo metálico 2:1 de los colorantes disazo de fórmula $X_1-N=N-R-N=N-X_1$, en la que R es el radical de un naftol que lleva un sustitutivo hidroxilo en posición orto respecto a cada uno de los grupos azo; y X_1 es un radical de la serie bencénica que lleva un grupo tiosulfato pendiente en posición meta ó para respecto al grupo azo adyacente, llevando también dicho radical X_1 en posición orto respecto al puente azo adyacente un grupo capaz de formar un complejo metálico,
20. mediante reacción de dos cantidades equivalentes de una sal metálica con una cantidad equivalente del colorante disazo de fórmula arriba indicada.
25. 8ª - Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque la sal metálica se elige del grupo formado por sales de cobre, níquel, hierro,
- 30.

316995

-31-



cobalto y cromo.

9ª - Procedimiento de preparación de colorantes disazoicos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

31 AGO. 1935

MARTIN MARIETTA CORPORATION;

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

Por F. Hernández Rutz