



180124



- en la cual el radical alquilo, ventajosamente, pertenece a la serie alifática inferior, o sea, que significa, vg., un grupo metilo o etilo. Un gran número de dichos colorantes que contienen la agrupación en dos lugares de la molécula del colorante, pueden ser obtenidos por copulación de un 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxidifenilo tetrazotado, especialmente de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo tetrazotado, con azocomponentes que copulan en posición-o respecto a un grupo hidroxilo, pudiendo ser al efecto ambos azocomponentes iguales iguales entre sí, o distintos. Como ejemplos de tales azocomponentes se citan los ácidos oxinaftalinasulfónicos, como el ácido 1-oxinaftalina-3-, -4-, ó -5-sulfónico, ácido 2-oxinaftalina-4-, ó -6-sulfónico, ácido 1-oxinaftalina-3,6-, -3,8-, así como -4,8-disulfónico, ácido 2-oxinaftalina-3,6-, así como -5,7-disulfónico, así como particularmente:
5. ácidos aminonaftol-sulfónicos y sus productos de sustitución, como ácido 1-amino-8-oxinaftalina-4-sulfónico, ácido 1-amino-8-oxinaftalina-6-sulfónico, ácido 1-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y, especialmente, ácidos 1-amino-8-oxinaftalina-disulfónicos, en los cuales los grupos sulfácidos pueden ocupar, vg., las posiciones-2,4, -3,6, y -4,6.
- 10.
- 15.
- 20.

Se llega también a colorantes valiosos que contienen metales según el presente procedimiento, si se parte de colorantes disazoicos que son obtenidos si se copula un 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxidifenilo tetrazotado, por una parte, con uno de los ácidos oxinaftalina-sulfónicos reseñados, y por la otra, con otro azocomponente que copula en posición-o respecto de un grupo hidroxilo, vg., con una 1-sulfofenil-3-metil-5-pirazolona.

25.

Los azocolorantes que contienen la agrupación indicada, por lo menos, en un sitio en la molécula, pueden ser obtenidos por

30.

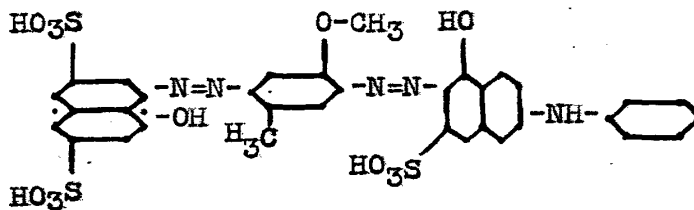
180124



copulación de cualesquiera diazocomponentes con azocomponentes que copulan en posición-p respecto a un grupo amino, en caso de que este último presente un grupo alcoxi en posición-o respecto al minogrupo que determina la copulación, y si los colorantes obtenidos son ulteriormente diazotados, copulándolos con un azocomponente que copule en posición-o respecto a un grupo hidroxilo. Como ejemplo, se indica el azocolorante de la fórmula

5.

10.



Como medios que ceden metales pueden emplearse, según el presente procedimiento, aquellos cuyos metales resultan adecuados para la formación de complejos con colorantes o,o'-dioxiazoicos, es decir, especialmente compuestos de metales con un número de orden de 24 a 30 (cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc). En muchos casos se obtienen resultados particularmente favorables con empleo de un metal con un número de orden de 27 al 29 (cobalto, níquel, cobre), y especialmente con empleo de compuestos de cobre.

15.

20.

Como aminas alifáticas que contienen grupos hidroxilo pueden ser empleadas, según el presente procedimiento, especialmente las aminas cuyo grupo alquilo presente solamente pocos átomos-C, por ejemplo sólo dos átomos-C. Como ejemplos de aminas de acceso técnicamente fácil, de la indole citada, se cita mono-, di-, y trietanolamina.

25.

El tratamiento de los azocolorantes que en el presente procedimiento sirven de materias de partida, con medios que ceden metales, en presencia de las aminas indicadas, puede efectuarse

30.

180124



- convenientemente en medio acuoso, a temperatura aumentada. Al efecto, puede ser preparada la solución reaccional, vg., de modo que se adicione a la solución del azocolorante una solución compleja del correspondiente metal, que haya sido obtenido por
5. mezcla de una solución de metal acuosa (vg., solución de sulfato de cobre) con la necesaria cantidad (véase más abajo) de una etanolamina. En muchos casos conviene, no obstante, preparar a base de los compuestos, vg., las sales de los metales empleados primero con amoníaco, un compuesto de ammina complejo, soluble
10. en medio alcalino (puesto que de lo contrario los hidróxidos de estos metales resultan insolubles en medio alcalino), copulando ésta con la solución que contiene el colorante y la etanolamina.

- La reacción es llevada a cabo, convenientemente, a temperatura aumentada, vg., a 80-90°, o bajo enfriamiento de reflujo, o bien bajo presión a temperaturas que exceden los 100°. La
15. reacción ha de considerarse como terminada, cuando haya ocurrido la disociación de los grupos alcoxi, lo cual puede apreciarse por el detalle de que el matiz del color de la solución reaccional ya no se altera con un tratamiento ulterior, a la temperatura
20. necesaria para la reacción.

- Para llevar a cabo el presente procedimiento, por regla general se necesita, por lo menos, la cantidad de etanolamina necesaria para la transformación de la sal metálica en el complejo
25. de ammina metálico. En algunos casos un aumento de la cantidad de etanolamina puede acarrear aún una mejora del resultado, no resultando, al efecto, incluso un exceso más grande, nocivo de ninguna manera.

- El transcurso de la reacción y el efecto favorable del presente procedimiento, de momento aún no está totalmente dilucida-
- 30.



180124

do. Sin embargo, parece que la composición metálica que se va originando primariamente, al ser reunidos colorante de partida y medio de metalización, presenta en presencia de etanolamina, de modo sorprendente, una solubilidad más buena que la obtenida con arreglo a procedimientos conocidos, pudiendo quedar indeciso el detalle, si las etanolaminas toman parte en el compuesto metálico que se va formando primariamente, o si sirven de otra manera como intermediarios de disolución.

5.

10.

El presente procedimiento permite la preparación de los complejos metálicos de colorantes o,o'-dioxiazóicos bajo disociación de los grupos alcoxi contenidos en los colorantes de partida, bajo amplia protección de la molécula del colorante sin medidas de precaución adicionales; lo cual, por otra parte, frecuentemente no es logrado en ausencia de aminas alifáticas que contienen grupos hidroxilo con otras sales de tetraminas de cobre (óxido de cobre-amoniaco). En muchos casos son obtenidos productos más puros y/o un rendimiento más bueno que según los procedimientos conocidos.

15.

20.

En comparación con los procedimientos actuales, resulta especialmente ventajoso el presente procedimiento cuando la materia de partida contiene una agrupación sensible al calentamiento en medio alcalino, como vg., un grupo  $\text{NH}_2$  que se encuentre en posición-peri respecto a un grupo  $-\text{OH}-$ , como ocurre por ejemplo con azocolorantes que contienen un ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-, -4,6-, ó 2,4-disulfónico, como componente de copulación. Entre los colorantes de esta índole han de mencionarse, por otra parte, en primera línea, aquellos que están preparados a base de un 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxidifenilo tetrazotado.

25.

30.

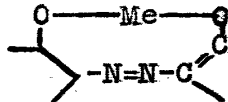
Los compuestos de complejo metálico de colorantes o,o'-dioxi-

180124



azoicos, obtenidos con arreglo al presente procedimiento, en parte son conocidos. Representan azocolorantes conteniendo metal, que contienen grupos sulfácidos, los cuales, por lo menos, contienen dos grupos azo y, por lo menos, una vez la probable agrupación atómica

5.



en la cual Me simboliza un metal con un número de orden del 27 al 29, y se distinguen, por regla general, frente a los colorantes correspondientes de la misma composición que son obtenidos según los procedimientos conocidos, por el hecho de mostrarse en el análisis capilar, prácticamente, por completo libres de impurezas de color gris. Por regla general son apropiados para el teñido substantivo de fibras celulósicas, como algodón,

10.

lino, seda artificial y lana celulósica de celulosa regenerada, dando por la indicada razón matices de una pureza especial. En muchos casos, los compuestos de cobre presentan propiedades particularmente favorables. La preparación de compuestos complejos de zinc resulta, eventualmente, ventajosa en los casos en que se tenga que volver a desdoblar el metal, combinado de modo complejo, de los colorantes obtenidos, porque se desea el colorante o,o'-dioxiazóico libre de metal.

15.

Los siguientes Ejemplos dilucidan la presente invención, si bien sin limitar su alcance. Al efecto, las partes significan "partes en peso"; las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

20.

EJEMPLO 1.

100 partes de la sal sódica del colorante que es obtenido por copulación de una molécula de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado con dos moléculas de ácido 1,8-aminonaftol-

25.

30.

180124



5. -3,6-disulfónico en medio alcalino de sosa, son disueltas en 4000 partes de agua, con adición de 400 partes de dietanolamina. Seguidamente se adicionan 200 partes de una solución de sulfato de cobre amoniacal (correspondiente a 50 partes de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 13,6 partes de  $\text{NH}_3$ ), calentando durante 14 horas a 80-90°. Se enfría a 40°, aislando el colorante con adición de cloruro sódico. Después de secado, se obtiene un polvo azul oscuro, que se disuelve en agua con un color azul verdoso y que tiñe algodón en matices puros de un azul verdoso, sólidos a la luz.

10. Si se substituye el ácido 1,8-aminonaftol-3,6-disulfónico por el ácido 1,8-aminonaftol-2,4-, o respectivamente, -4,6-disulfónico, se obtienen colorantes similares. De emplearse en vez del sulfato de cobre, el sulfato de níquel, se obtiene un colorante que, sobre algodón, da coloraciones semejantes algo más rojas.

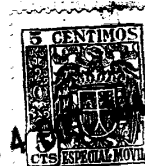
15. EJEMPLO 2.

20. 98 partes de la sal sódica del colorante obtenible por copulación de un mol de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado con 1 mol de ácido 1-oxinaftalina-3,6-disulfónico, y seguidamente, con 1 mol de ácido 1,8-aminonaftol-3,6-disulfónico, son disueltas en 4000 partes de agua con adición de 300 partes de trietanolamina. Seguidamente se añade una solución preparada a base de 50 partes de sulfato de cobre cristalizado, 60 partes de amoníaco acuoso (peso específico 0,88), y 150 partes de agua, calentando durante varias horas a 80-90°, hasta que queda terminada la formación de complejo. El colorante es separado de la solución enfriada a 40°, por adición de cloruro sódico, filtrado y secado. Se disuelve en agua con color azul y tiñe el algodón en matices puros de color azul, sólidos a la luz.

25. Si se emplea en lugar del ácido 1-oxinaftalina-3,6-disulfónico, vg., el ácido 1-oxinaftalina-3,8-disulfónico, o el ácido

30.

180124



2-oxinaftalina-3,6-, o respectivamente, -6,8-disulfónico, se obtienen colorantes con propiedades semejantes.

EJEMPLO 3.

5. 100 partes de la sal sódica del colorante que es obtenido por copulación de 1 mol de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado con 1 mol de ácido 1,8-dioxinaftalina-3,6-disulfónico, y 1 mol de ácido 1,8-aminonaftol-3,6-disulfónico, son disueltas en 4000 partes de agua. Seguidamente se mezcla con
10. 50 partes de sulfato de cobre cristalizado, disuelto en 200 partes de agua y 60 partes de monoetanolamina, calentando durante 12 horas a 80-90°. Después del enfriamiento se separa el colorante mediante sal, se filtra y seca. Se disuelve fácilmente en agua con un color azul verdoso, y tiñe el algodón en matices puros de un azul verdoso, sólidos a la luz.

15. EJEMPLO 4.

20. 87,5 partes de la sal sódica del colorante obtenido por copulación de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado con un mol de ácido 2-oxinaftalina-4-sulfónico y un mol de ácido 1,8-aminonaftol-3,6-disulfónico son disueltas en 4000 partes de agua con adición de 300 partes de dietanolamina. Se mezcla con una solución preparada a base de 50 partes de sulfato de cobre cristalizado, 60 partes de amoníaco acuoso (peso específico 0,88), y 150 partes de agua, calentando durante
25. varias horas a 80-90°. Seguidamente se enfría a 40°, adicionando cloruro de sodio, y separando por filtración el colorante. Después del secado se obtiene un polvo azul oscuro, que se disuelve en agua con un color azul y que tiñe algodón procedente de baño tintóreo que contiene sal Glauber en matices de un azul puro, sólidos a la luz.

180124



EJEMPLO 5.

5. 89 partes de la sal sódica del colorante que se obtiene por copulación de un mol de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado con un mol de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, y un mol de ácido 1,8-aminonaftol-3,6-disulfónico, son disueltas en 4000 partes de agua con adición de 400 partes de dietanolamina. Seguidamente se añaden 200 partes de una disolución de sulfato de cobre amoniacal (correspondiente a 50 partes de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 13,6 partes de  $\text{NH}_3$ ), calentando durante 16 a 20 horas, a 80-90°. Después del enfriamiento el colorante es separado mediante sal, filtrado y secado. Se disuelve en agua con un color azul verdoso, y tiñe el algodón en matices azules, sólidos a la luz.

10. Si se emplea en lugar de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, otros componentes como el ácido 2-amino-8-oxinaftalina-6-sulfónico, o el ácido 1-amino-8-oxinaftalina-4-sulfónico, o el ácido 1-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, se obtienen colorantes con propiedades similares.

EJEMPLO 6.

15. 99 partes de la sal sódica del colorante que se obtiene por copulación de un mol de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado, con un mol de ácido 1,8-aminonaftol-3,6-disulfónico y un mol de ácido 2-fenil-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, son disueltas en 3000 partes de agua con adición de 200 partes de etanolamina. Se adiciona una disolución de sulfato de cobre amoniacal, que consiste de 50 partes de sulfato de cobre cristalizado, 80 partes de amoníaco al 25 %, y 150 partes de agua, calentando durante 16 horas a 80-90°. Seguidamente se separa el colorante por precipitación mediante sal, se filtra y seca. Constituye un polvo oscuro, que se disuelve en el agua con un color azul

20.

25.

30.

180124



verdoso y que tinte el algodón en matices puros de un azul verdoso. Las coloraciones poseen, aparte de buenas solidesces al lavado, una excelente solidez a la luz.

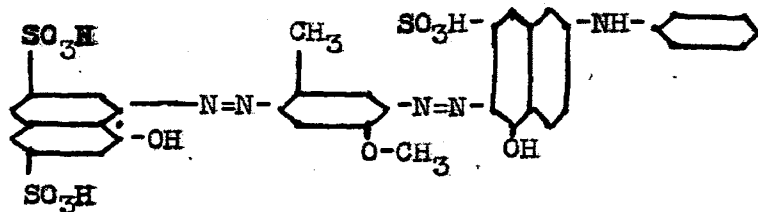
EJEMPLO 7.

- 5. 90,5 partes de la sal sódica del colorante que se obtiene por copulación de un mol de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diamino-difenilo con 1 mol de ácido 1,8-aminonaftol-3,6-disulfónico y 1 mol de ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolona-4'-sulfónico, son disueltas en 3000 partes de agua con adición de 150 partes de etanolamina.
- 10. Se agregan 50 partes de sulfato de cobre cristalizado, disueltas en 150 partes de agua y 80 partes de amoniaco, al 25 %, calentando seis horas a 80-90°. Seguidamente la solución es neutralizada con un poco de ácido clorhídrico al 30 %, precipitando el colorante por medio de sal, separando por filtración y secándolo. Se
- 15. disuelve en agua con un color azul rojizo y tinte el algodón en matices de un azul rojizo.

EJEMPLO 8.

8,6 partes de la sal sódica del disazocolorante de la composición

20.



25.

son disueltas en 200 partes de agua tibia, mezcladas con 20 partes de trietanolamina y calentadas, después de la adición de una disolución de cobre amoniacal que consiste de 3 partes de sulfato de cobre cristalizado, 10 partes de agua y 4 partes de una solución de amoniaco acuosa al 24 %, durante 12-14 horas a 90-95°.

30.

El compuesto de cobre que se ha formado es precipitado seguidamente con ácido clorhídrico diluido, separado por filtración y trans-

180124



formado, del modo usual, en la sal sódica.

El colorante constituye, en estado seco, un polvo negruzco, que se disuelve en agua con un color azul y en ácido sulfúrico concentrado con un color verde azulado. Sobre fibras vegetales se obtienen coloraciones azules, sólidas a la luz.

5.

EJEMPLO 9:

Se monta un baño tintóreo de 3000 partes de agua con 1,5 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1, primer párrafo, así como 2 partes de carbonato sódico anhidro, y 30 partes de sulfato sódico cristalizado. A 40° se introducen 100 partes de algodón, haciendo subir la temperatura a 95°, y se tiñe durante una hora a esta temperatura. Seguidamente el algodón es aclarado, y terminado del modo usual. Queda teñido en matices, sólidos a la luz, de un azul verdoso.

10.

15.

Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

NOTA

20.

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente No. 16255, depositada en SUIZA en fecha 17 de Octubre de 1946, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

25.

1a.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes que

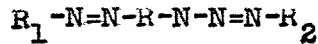


180124

5. contienen metales, caracterizado esencialmente por el hecho de tratar colorantes o-alcoxi-o'-oxiazoicos conteniendo grupos sulfácidos que, por lo menos, contienen dos grupos azo en la molécula, en presencia de aminas alifáticas conteniendo grupos hidroxilo, con medios que desprenden metales, hasta que quedan disociados los grupos alcoxi.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado por el hecho de emplear disazocolorantes de la fórmula general

10.



en la cual significan R un radical difenilo, engarzado en las posiciones-4 y -4' al grupo azo, el cual lleva en las posiciones-3 y -3' sendos grupos alcoxi, R<sub>1</sub> un radical naftalina, conteniendo grupos sulfácidos, engarzado en posición-1 al grupo azo, el cual lleva en posición-1 un grupo -OH- y en posición-8 un grupo -NH<sub>2</sub>-, y R<sub>2</sub> el radical de un componente de copulación, engarzado al grupo azo en posición vecina a un grupo hidroxilo.

15.

20.

3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a y 2a, caracterizado esencialmente por el hecho de emplear disazocolorantes de la fórmula general

25.



en la cual significan

R<sub>1</sub> un radical naftalina conteniendo grupos sulfácidos, engarzado al grupo azo en posición-2, llevando en posición-1 un grupo -OH- y en posición-8 un grupo -NH<sub>2</sub>-, y

30.



