

184289

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N



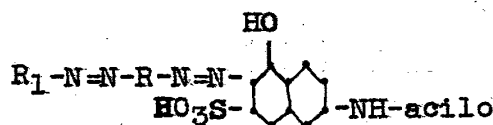
184289

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISAZOCOLORANTES CONTE-
NIENDO COBRE", a favor de la razón social suiza CIBA Société
Anonyme, domiciliada en Basilea (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se pueden obtener nuevos y valiosos dis-
azocolorantes que contienen cobre, si se hace reaccionar con disazo-
colorantes de la fórmula general

5.



en la cual significan

10. R un radical difenilo, engarzado en posición-4 y -4' a los grupos azo, el cual lleva en posición-3 y -3' sendos grupos alcoxi, y
- R₁ el radical, engarzado en posición-2 al grupo azo, de un ácido 1,8-dioxinaftalinsulfónico,
15. medios que ceden cobre, hasta que los grupos alcoxi hayan quedado por completo disociados.

184289



Los disazocolorantes correspondientes a la fórmula antes citada, que en el presente procedimiento sirven de materias de partida, pueden ser preparados vg. copulando un 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxi-difenilo tetrazotado, por una parte, con un ácido 1,8-dioxinaftalinsulfónico y, por la otra, con un ácido 2-acilamino-5-oxinaftalina-7-sulfónico. Como ejemplos para ácidos 1,8-dioxinaftalinsulfónicos se citan:

- Acido 1,8-dioxinaftalin-4-sulfónico, ácido 1,8-dioxinaftalin-4,6-disulfónico y, ante todo, ácido 1,8-dioxinaftalin-3,6-disulfónico; como ejemplos para ácidos 2-acilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónicos tales con radical acilo, como el ácido 2-acetilamino-, o respectivamente, 2-cloroacetilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, pero especialmente tales con un radical acilo aromático, vg., con un radical benzoilo, como el ácido 2-(4'-cloro-, ó 2-(2',4'-dicloro-benzoil-amino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ó ácido 2-benzoilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico.

- Para la preparación de los disazocolorantes se utilizan, de preferencia, tales como los 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxi-difenilocompuestos, cuyos grupos alcoxi contienen solamente pocos átomos de carbono, como vg. el 4,4'-diamino-3,3'-dietoxidifenilo y, ante todo, el 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo.

- La copulación del 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxidifenilo tetrazotado con los componentes de copulación de la índole indicada, puede llevarse a cabo en cualquier orden. De emplearse el ácido 1,8-dioxinaftalin-3,6-disulfónico, en general resulta recomendable copular el 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxidifenilo tetrazotado, en medio neutro hasta ligeramente alcalino, primero, con este componente de copulación, efectuando seguidamente la copulación del diazoazocompuesto así obtenido, con el ácido 2-acilamino-5-oxinaftalina-7-sulfónico en un medio algo más intensamente alcalino, y en caso deseado con

184289



adición de un poco de piridina. Los disazocolorantes pueden segregarse de la mezcla de copulación antes del tratamiento con los medios que desprenden cobre. Asimismo, pueden ser tratados, especialmente cuando la segunda copulación se ha efectuado en presencia de piridina, sin segregación, con el medio que cede cobre, es decir, el medio que cede cobre puede ser adicionado una vez terminada la copulación, eventualmente después de efectuada la neutralización o amortiguación del exceso de álcali, directamente a la mezcla de copulación, llevándose a cabo la transformación en el compuesto complejo de cobre, vg., por calentamiento durante varias horas a temperaturas entre 80 a 90° C., inmediatamente a continuación, sin segregación del colorante, libre de metal.

Entran en consideración como medios que ceden cobre en el presente procedimiento, vg., las sales del cobre mono- o bivalente, como el cloruro de cobre (I), o sulfato de cobre (II), además combinaciones que contienen cobre en engarce complejo. Resultan particularmente apropiados a este efecto, los complejos amino-cápricos, como los compuestos de cobre complejos obtenibles a base de amoníaco, alquilaminas, como etilamina, morfolina, piridina, o piperidina. Para que se efectúe la disociación completa de los grupos alcoxi, con formación del complejo de cobre en los diazocolorantes a emplear como materias de partida con arreglo al invento, por regla general hace falta llevar a cabo el tratamiento con los medios que desprenden cobre, a temperatura aumentada, vg. a 80-90°C, y durante varias horas. Al efecto, conviene trabajar en medio acuoso. Eventualmente puede efectuarse el tratamiento con medios que ceden cobre en presencia de adiciones adecuadas, citándose como tales: bases como amoníaco, y bases orgánicas, de preferencia, un exceso de la base que ya existe en la molécula del complejo amino-cáprico, eventualmente empleado, además, también otros agentes que

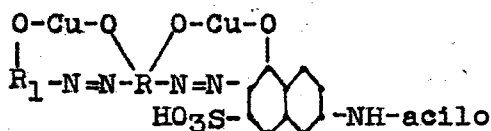


184289

fijan ácidos.

En algunos casos, son obtenidos buenos resultados si se efectúa el tratamiento con los medios que desprenden cobre con arreglo al procedimiento de la patente suiza solicitud Nº 16.255, vg. en presencia de una etanolamina.

Los disazocolorantes conteniendo cobre obtenibles según el presente procedimiento, son nuevos y corresponden a la fórmula general probable:



en la cual significan

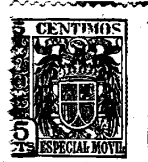
R un radical difenilo que está engarzado en posición-4 y -4' a los grupos azo y, en posición-3 y -3' a los grupos -O-Cu-O-, y

R₁ un radical naftalino que en posición-1 está engarzado con el grupo -O-Cu-O- y en posición-2 al grupo azo, conteniendo en posición-8 un grupo -OH- y, además, por lo menos, un grupo sulfácido.

Estos disazocolorantes que contienen cobre se prestan para teñir y estampar los materiales más variados, vg., las fibras animales, como la lana o el cuero. Debido a su buena afinidad para la fibra vegetal, ante todo resultan adecuados para teñir y estampar materiales que contienen celulosa, como lino, algodón, seda artificial, y lana celulósica a base de celulosa regenerada. Al efecto se obtienen, de preferencia, matices azules, los cuales pueden distinguirse por muy buena solidez a la acción de la luz.

En comparación con otros productos semejantes conocidos, cuya preparación está descrita en la patente francesa Nº 913.506 y en la estadounidense Nº 1.889.732, presentan los colorantes conteniendo

184289



cobre obtenibles según el presente procedimiento, y que son más comparables, la ventaja que proporcionan coloraciones de una solidez a la luz esencialmente más buena.

Los siguientes Ejemplos sirven para dilucidar el invento, aunque de ninguna manera pueden conceptuarse limitativos de su protección. Al efecto, las partes significan partes en peso, y los por cientos indican por cientos en peso. Las temperaturas se señalan en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

10. 36,4 partes de la sal di-sódica del ácido 1,8-dioxi-naftalin-3,6-disulfónico, y 25 partes de acetato sódico cristalizado, son disueltas en 250 partes de agua, y copuladas a 5° con el tetrazo-compuesto a base de 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-difenilo. La formación del monoazocolorante es llevada a término
15. por adición paulatina de 80 partes de solución de carbonato sódico al 10 %. Seguidamente se adicionan 36,4 partes de la sal monosódica del ácido 2-benzoilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, y 30 partes de carbonato sódico anhidro, disueltas en 400 partes de agua, agitando hasta que queda terminada la copulación. Se calienta a
20. 80°, adiciona cloruro sódico, separando por filtración el colorante segregado. Se disuelve en agua con un color azul, y tiñe el algodón en matices de un azul rojizo.

25. Para convertir el colorante en complejo de cobre, se lo disuelve en 2500 partes de agua tibia, adicionando una solución, preparada a base de 50 partes de sulfato de cobre cristalizado, 80 partes de amoníaco al 25 %, y 150 partes de agua. Se calienta durante 14 horas a 85°, y 4 horas a 95°. Entonces se precipita el colorante con sal, se separa por filtración y se seca; Forma un polvo oscuro, que se disuelve en el agua con un color azul y que tiñe el algodón en
30. matices de un azul oscuro verdoso. Las coloraciones tienen además

184289



buenas solideces a la humedad, una excelente solidez a la luz.

EJEMPLO 2.

5. 36,4 partes de la sal di-sódica del ácido 1,8-dioxinaftalin-3,6-disulfónico, y 25 partes de acetato sódico cristalizado, son disueltas en 250 partes de agua y copuladas a 5º en el tetrazocompuesto a base de 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo. Por adición paulatina de 80 partes de solución de carbonato sódico al 10 %, es llevada a término la formación del diazoazocompuesto. Seguidamente se adicionan 36,4 partes de la sal monosódica del 10. ácido 2-benzoilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, y 15 partes de carbonato sódico anhidro, disueltas en 400 partes de agua y 150 partes de piridina, agitando hasta que la copulación queda terminada.

15. Para convertir el colorante en el complejo cúprico, se diluye la mezcla de copulación con agua tibia a un volumen de 2500 partes, mezclando a 50º con 250 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 NH_3). Se calienta durante 14 horas, a 85º, y 4 horas a 95º. El colorante es precipitado de la solución mediante adición de 20. cloruro sódico, separado por filtración y secado. Constituye un polvo oscuro, que se disuelve en el agua con un color azul y que tiñe el algodón en matices de un azul oscuro verdoso. Las coloraciones poseen, aparte de buenas solideces a la humedad, una excelente solidez a la luz.

EJEMPLO 3.

25. 36,4 partes de la sal di-sódica del ácido 1,8-dioxi-naftalin-3,6-disulfónico, y 25 partes de acetato sódico cristalizado, son disueltas en 250 partes de agua y copuladas, a 5º, con el tetrazocompuesto de 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-difenilo. Por adición paulatina de 80 partes de solución de carbonato sódico 30. al 10 %, es llevada a término la formación del monoazocolorante.

- 7 -
184289



125

5. Se adiciona seguidamente una solución de 40 partes de la sal monosódica del ácido 2-(p-clorobenzoil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 15 partes de carbonato sódico anhidro y 100 partes de piridina en 300 partes de agua, agitando hasta la terminación de la copulación. (El colorante obtenido de este modo, se disuelve en el agua con un color azul, y tinte el algodón en matices azules).

10. Para transformar el colorante en el complejo de cobre, se diluye la mezcla de copulación a un volumen de 2500 partes, adicionando a 60° una solución preparada a base de 50 partes de sulfato de cobre cristalizado, 80 partes de amoniaco al 25 %, y 150 partes de agua. Se calienta durante 20 horas a 85-90°, y se precipita el colorante luego por adición de cloruro sódico. Después de la separación, por filtración y secado, es obtenido un polvo oscuro que se disuelve en agua con un colormazul verdoso, y que tinte el algodón en matices de un azul verdoso. Las coloraciones poseen una notable solidez a la luz.

15.

EJEMPLO 4.

20. El tetrazocompuesto de 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo es copulado, conforme a las indicaciones del Ejemplo 3, con 36,4 partes de la sal disódica del ácido 1,8-dioxinaftalin-3,6-disulfónico y 40 partes de la sal monosódica del ácido 2-(p-clorobenzoil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico. Una vez terminada la copulación, se separa el disazocolorante mediante sal a 70°, por filtración.

25. El colorante pastoso es amasado con agua, adicionando finalmente el agua suficiente para que se origine un volumen de 2500 partes. Se añaden 10 partes de carbonato sódico anhidro y 50 partes de monoetanolamina, mezclando el conjunto a 50-60° con una solución, preparada a base de 50 partes de sulfato de cobre cristalizado, 90 partes de amoniaco al 25 %, y 200 partes de agua. Entonces se

30.

184289



calienta durante 20 horas a 80-90°; seguidamente segrega, mediante sal, el colorante por adición de cloruro sódico, separándolo por filtración y secándolo. Prácticamente posee las mismas propiedades que el colorante conteniendo cobre obtenible con arreglo al Ejemplo 3.

5.

EJEMPLO 5.

36,4 partes de la sal di-sódica del ácido 1,8-dioxinaftalín-3,6-disulfónico, y 25 partes de acetato sódico cristalizado son disueltas en 250 partes de agua, y copuladas a 5% con el tetrazocompuesto a base de 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-difenilo. Por paulatina adición de 80 partes de solución de carbonato sódico al 10 %, es llevada a término la formación del monoazocolorante.

10.

Seguidamente se adiciona una solución de 30,3 partes de la sal monosódica del ácido 2-acetilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónico y

15.

20 partes de carbonato sódico en 400 partes de agua, agitando hasta que la copulación queda terminada. Se calienta a 70°, se adiciona cloruro sódico, separando por filtración el colorante segregado. (Se disuelve en el agua con un color azul y tiñe el algodón en un color azul rojizo).

20.

Para transformar el colorante en el complejo de cobre, se lo disuelve en 2000 partes de agua, adicionando 10 partes de carbonato sódico anhidro y una solución de 50 partes de sulfato de cobre cristalizado en 90 partes de amoníaco al 25 %, y 150 partes de agua, calentando durante 20 horas a 85-90°. Luego es segregado, mediante sal, el colorante, separado por filtración y secado.

25.

Constituye un polvo oscuro que se disuelve en el agua con un color azul y que tiñe algodón en matices de un azul verdoso. Las coloraciones poseen, aparte de buenas solideces a la humedad, una excelente solidez a la luz.



184289

EJEMPLO 6.

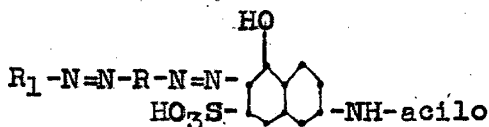
5. Se monta un baño tintóreo de 3000 partes de agua con 2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 2, y 40 partes de sulfato sódico cristalizado. Se introducen, a 40°, 100 partes de algodón en el baño tintóreo, haciendo subir la temperatura a 95°, y se tñe durante una hora a esta temperatura. Seguidamente se aclara y seca el algodón. Ha quedado teñido de un azul oscuro verdoso y la coloración se distingue por muy buena solidez a la luz.

10. 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

15. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente Nº 24227, depositada en SUIZA en fecha 26 de Junio de 1947, y se declara como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

20. 1ª.- Procedimiento para la obtención de disazocolorantes conteniendo cobre, caracterizado esencialmente por el hecho de hacer reaccionar con disazocolorantes de la fórmula general



25.

184289 26



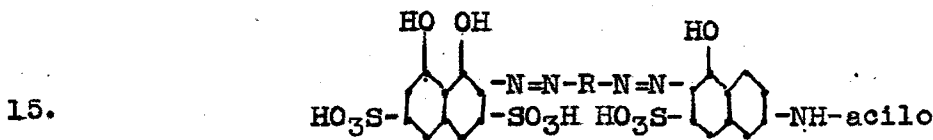
en la cual significan

R un radical difenilo, engarzado en posición-4 y -4' a los grupos azo, el cual lleva en posición-3 y -3' sendos grupos alcoxi, y

5. R₁ el radical de un ácido 1,8-dioxinaftalin-sulfónico engarzado en posición-2 al grupo azo,

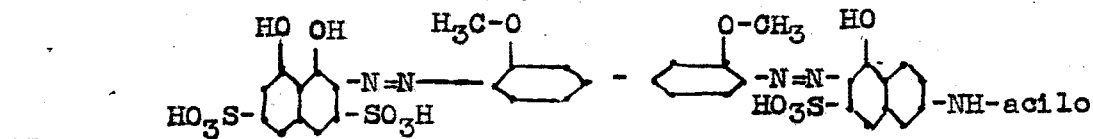
medios que ceden cobre hasta que los grupos alcoxi hayan quedado disociados.

10. 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado esencialmente por el hecho de determinar como materias de partida los disazocolorantes que corresponden a la fórmula general



en la cual R tiene la significación indicada.

20. 3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a y 2a, caracterizado por el hecho de determinar como materias de partida los disazocolorantes de la fórmula general



4a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a a 3a, caracterizado esencialmente por el hecho de determinar como medios que ceden cobre, los compuestos de cobre-tetrammina.

30. 5a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a-4a, caracterizado por el hecho de efectuarse el tratamiento con los medios

184289



que ceden cobre después de la terminación de la copulación sin separación de los colorantes libres de cobre.

6a.- Procedimiento para la obtención de disazocolorantes conteniendo cobre.

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 25 de Junio de 1948.

GIBA Société Anonyme.

10.

p.a. JAIME ISERN

D. D.