

204989<sup>1446</sup>



PATENTE  
DE  
INVENCION

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZOCOLORANTES CON  
TENIENDO COBALTO", a favor de la firma suiza, CIBA, Société  
Anonyme, de Basilea (Suiza).

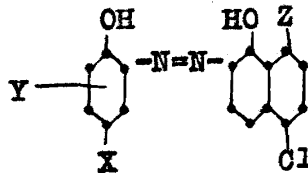
- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a valiosos nuevos azoco-  
lorantes conteniendo cobalto, si se hace reaccionar con colo-  
rantes monoazoicos que est n libres de grupos de ácido sulf -  
nico y grupos carboxilo y que corresponden a la fórmula gene-  
ral

5.

(1)



en la cual significan

10.

Z un átomo de hidrógeno, o de cloro

Y un átomo de hidrógeno o un sustituyente que no forma  
sales, y

X un grupo de amida del ácido sulfónico,

medios que ceden cobalto de modo que se originan colorantes

15.

conteniendo cobalto que, por molécula de colorante monoazoico,

204980

14 AG



contienen menos de un átomo de cobalto en enlace complejo.

Los monoazocolorantes que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, correspondientes a la fórmula arriba indicada, pueden ser obtenidos, de modo que se copula

5. amidas del ácido 1-oxi-2-diazobenzol-4-sulfónico, libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, con 5-cloro-1-oxinaftalina, o con 5,8-dicloro-1-oxinaftalina. Por lo tanto, se puede utilizar al efecto tales amidas del ácido 1-oxi-2-dia

10. zobenzol-4-sulfónico que contienen en el núcleo bencénico otros substituyentes de la índole que no forman sales, como átomos de halógeno (por ejemplo, cloro), grupos alquilo (por ejemplo, me tilo), grupos alcoxi (por ejemplo, metoxi), grupos nitro, grupos -CO-alquilo (por ejemplo -CO-CH<sub>3</sub>), grupos sulfonilo (por ejemplo -SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), grupos acilamino (por ejemplo acetila

15. mino). El grupo de amida del ácido sulfónico que se encuentra en posición-4 de dichos compuestos es un grupo de la fórmula -SO<sub>2</sub>N <sup>X<sub>1</sub></sup> <sub>X<sub>2</sub></sub> en la cual significa

X<sub>1</sub> un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo, y

X<sub>2</sub> un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, cicloalqui lo, aralquilo, o arilo o, juntamente con X<sub>1</sub> y-N- un ra dical heterocíclico.

20. Estos diazocompuestos son obtenidos por diazotación de amidas del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico. Como ejemplos de amidas del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico que entran en consideración se citan los siguientes:

25. Amida del ácido 6-nitro-, 6-cloro-, o 6-acetilamino-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico y amida del ácido 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, así como las correspondientes N-metil-N-etil-, N-isopropil-, N-butil-, N-ciclohexil-, N-fenil-, N-etilfenil-, N-dietilamidas, además la N-butilamida del ácido

30.

204989



- N**-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, la  
N-ciclohexilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico,  
la N-fenilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico,  
la N-metilamida del ácido 2-amino 1-oxibenzol-4-sulfónico,  
5. la N-dietilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico,  
la N-isopropilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico,  
la pirrolidida, o morfolidida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-  
sulfónico, y la propia amida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-  
sulfónico.
10. La copulación de las amidas del ácido 2-amino-1-oxiben-  
zol-4-sulfónico diazotadas con la 5-cloro-1-oxinaftalina y con  
la 5,8-dicloro-1-oxinaftalina puede llevarse a cabo con arreglo  
a métodos usuales, de suyo conocidos, de preferencia en medio  
alcalino, por ejemplo de álcali de carbonato alcalino, pero de  
15. preferencia, de álcali de hidróxido alcalino.
- Después de la terminación de la reacción de copulación,  
los colorantes pueden ser fácilmente separados de la mezcla de  
copulación, por filtración, para la metalización, puesto que  
por falta de grupos de poder disolvente, resultan sólo poco  
20. solubles en agua. Convenientemente son utilizados como turtés  
de filtración sin secado intermedio. En algunos casos también  
es posible efectuar el tratamiento con los medios que ceden co-  
balto, sin segregación intermedia, directamente en la mezcla de  
copulación.
25. Los colorantes monoazoicos obtenibles según los datos  
indicados arriba, que en el presente procedimiento sirven de ma-  
terias de partida, en general, tampoco resultan particularmente  
bien solubles en agua como compuestos alcalinos. De todos modos,  
una parte de los mismos resulta en esta forma aún bastante solu-  
30. ble para poder ser bien teñidos de baños tintóreos que no re-

204989



14A

quieren adición de ácidos.

- El tratamiento con los medios que ceden cobalto tiene lugar según el presente procedimiento, de modo que se forma un colorante conteniendo cobalto, que contiene por molécula de
5. colorante, menos de un átomo de cobalto en enlace complejo, Al efecto conviene llevar a cabo el metalizado con tales medios que ceden cobalto y según tales métodos que según la experiencia suministran cobaltocompuestos complejos de esta composición. Generalmente es recomendable emplear sobre una molécula
10. de un colorante, menos de un átomo de cobalto y/o efectuar el tratamiento con los medios que desprenden cobalto en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por lo tanto, particularmente resultan bien apropiados, para llevar a cabo el procedimiento, también aquellos compuestos de cobalto que son estables en medio alcalino, como por ejemplo, cobaltocompuestos complejos de
15. ácidos oxicarboxílicos alifáticos o aromáticos. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos pueden citarse, entre otros, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico y, particularmente, ácido tártrico, mientras que se han de mencionar
20. de entre los ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos, por ejemplo, tales de la serie de los benzoles, como el ácido 4-, 5-, o 6-metil-1-oxibenzol-2-carboxílico y, ante todo, el ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico, no ulteriormente substituido. Como medios que desprenden cobalto se puede utilizar según el present
25. te procedimiento, asimismo, sales de cobalto sencillas, como sulfato de cobalto o acetato de cobalto. Con estas sales de cobalto sencillas se puede llevar a cabo el tratamiento conforme al invento de los monoazocolorantes de partida, igualmente, en medios ligeramente ácido.
30. La transformación de los colorantes en los cobaltocom-

274989

14



5. puestos complejos tiene lugar, con ventaja, en el calor, en vaso abierto o bajo presión, eventualmente, en presencia de adiciones adecuadas, por ejemplo, en presencia de sales de ácidos orgánicos, de bases, de disolventes orgánicos, u otros medios que fomentan la formación de complejos.

10. Una forma de ejecución particular del presente procedimiento se caracteriza porque se parte de mezclas de dos distintos monoazocolorantes metalizables, de los cuales, a lo menos uno, pero de preferencia ambos, corresponden a la definición general mencionada al principio. El tratamiento con los medios que ceden cobalto, se lleva a cabo, al efecto, asimismo, de modo que se originan colorantes conteniendo cobalto que, por molécula de colorante contienen menos de un átomo de cobalto en enlace complejo.

15. Los colorantes, obtenibles según el presente procedimiento, pueden prepararse, con arreglo a una modificación de dicho procedimiento, asimismo, de modo que se transpone un cobaltocompuesto conteniendo por molécula de colorante un átomo de cobalto en enlace complejo, de un colorante monoazoico (complejo-1:1), con un monoazocolorante exento de cobalto, determinado al efecto el monoazocolorante que contiene cobalto y el que está exento de cobalto, de modo que ambos están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo y que, a lo menos, uno, pero de preferencia ambos, correspondan a la fórmula indicada al principio.

25. Los complejos-1:1 que en este procedimiento modificado sirven como materias de partida, pueden prepararse de acuerdo con los métodos usuales, de suyo conocidos, por ejemplo, de modo que se transpone los monoazocolorantes exentos de metal que forma complejos en medio ácido con un exceso de una sal de co-

30.

204989

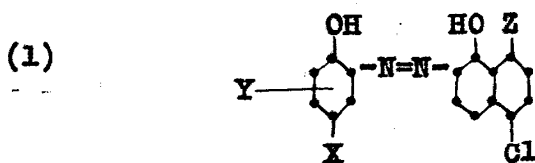


balto, como por ejemplo, acetato de cobalto, o sulfato de cobalto a temperatura de ebullición, o, eventualmente, a temperaturas que exceden de 100°.

5. La transposición de los complejos-1:1 de cobalto con los colorantes exentos de cobalto, tiene lugar, convenientemente por reacción en medio acuoso, neutro, hasta alcalino, a temperatura ordinaria o aumentada.

10. Pero, con la finalidad de obtener según el procedimiento modificado, asimismo, los complejos-1:2 que particularmente se distinguen por su buena solubilidad, en general, es recomendable transponer entre sí cantidades aproximadamente equimoleculares del colorante conteniendo cobalto (complejo-1:1), y del colorante exento de cobalto.

15. Los nuevos productos obtenibles según el presente procedimiento y su modificación, son compuestos de cobalto complejos, que contienen dos moléculas de colorante monoazoico en enlace complejo con un átomo de cobalto, a cuyo efecto los monoazocolorantes en enlace complejo con el átomo de cobalto están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo y, a lo menos uno de los monoazocolorantes, pero de preferencia ambos, corresponden a la fórmula general



25. en la cual significan  
Z un átomo de hidrógeno o de cloro,  
Y un átomo de hidrógeno, o un substituyente que no forma sales, y  
X un grupo de amida del ácido sulfónico.

30. Valiosos son los compuestos de esta índole que contienen dos colorantes monoazoicos que presentan la misma composición,

204882



- Los colorantes nuevos, conteniendo cobalto, son hidrosolubles y precisamente más bien solubles en agua que los colorantes de partida empleados para su preparación. Resultan apropiados para teñir y estampar las materias más diversas, pero, ante todo, para teñir materiales animales como seda, cuero, y, particularmente lana, pero asimismo para el teñido y la estampación de fibras sintéticas a base de superpoliamidas y superpoliuretanos. Se prestan, ante todo, para teñir de baño ligeramente alcalino, neutro, hasta ligeramente ácido, por ejemplo de baño acético. Las coloraciones sobre la lana, así obtenibles, se distinguen por su uniformidad, buenas propiedades de solidez y muy buena solidez a la luz.
5. 10.

- Los siguientes ejemplos sirven para dilucidar el invento, sin limitarlo de modo alguno. Al efecto significan las partes, de no estar indicada otra cosa, partes en peso, los por cientos, por cientos en peso y, las temperaturas están indicadas en grados Celsius.
- 25.

EJEMPLO 1.

- 18,8 partes de amida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico son dispersadas en 200 partes de agua y 15 partes de ácido clorhídrico y diazotadas a 0 - 5° con 25 partes en volumen de solución 4n de nitrito sódico. La solución diazoica, neutralizada por adición de carbonato sódico es introducida en una solución enfriada mediante hielo a 0°, a base de 21,3 partes de 5,8-dicloro-1-oxinaftalina, 4 partes de hidróxido sódico, 5,3 partes de carbonato sódico, en 200 partes de agua. Después de terminada la copulación se filtra el colorante precipitado y se seca.
20. 25.

- 20,6 partes del colorante, así obtenido, son disueltas bajo adición de 4 partes de hidróxido sódico en 500 partes de
- 30.

204989



- agua de 80° y mezcladas con 50 partes de una solución de sulfato de cobalto con un contenido de cobalto de un 3,25 por ciento. La metalización queda terminada después de un agitado de aproximadamente media hora a 70 - 80°. En caso de necesidad, es sometida la solución obtenida, al filtrado de clarificación y concentrada por evaporación a sequedad. El completo de cobalto, así obtenido, representa, secado, un polvo negro que se disuelve en agua y en solución de hidróxido sódico diluido, con color rojo azulado, en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado con un color verde y tinte la lana, tanto de baño ligeramente alcalino, como neutro, como ligeramente ácido acético, en saturados tonos violetarrojizos de buena solidez a la luz y excelente solidez a humedad, carbonizado y deslustrado.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2.

15. Se disuelve 0,5 partes del colorante conteniendo cobalto, obtenible según el ejemplo 1, en 4.000 partes de agua, se adiciona 10 partes de sulfato sódico cristalizado, introduciendo en el baño tintóreo, así obtenido, 100 partes de lana, bien humectada, a 40-50°. Seguidamente se añade 3 partes de ácido acético al 40 por ciento, se apura dentro de media hora a ebullición y se tinte hirviendo 3/4 de hora. Finalmente, es aclarada la lana con agua fría, y secada. Se obtiene una uniforme coloración violetarrojiza de buena solidez a lavado y luz.
- 20.

25. Se obtiene práctica la misma coloración, si no se adiciona ningún ácido acético al baño tintóreo.

30. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes que las citadas a título de ejemplo, empleando los medios, aparatos, proporciones y temperaturas más adecuados a cada caso; por quedar todo ésto comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



204933

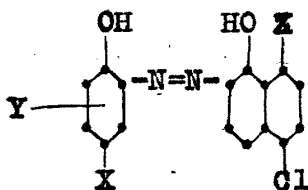
NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se hace constatar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 71.069, depositada el día 17 de agosto de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5.

1ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes conteniendo cobalto, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes monoazoicos que están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo y que corresponden a la fórmula general

10.



en la cual significan

15.

Z un átomo de hidrógeno, o de cloro,

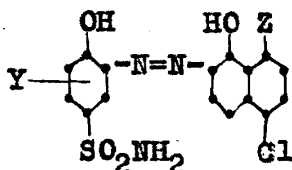
Y un átomo de hidrógeno, o un substituyente que no forma sales, y

X un grupo de amida del ácido sulfónico, medios que ceden cobalto, de modo que se van originando colorantes conteniendo cobalto, que contienen por molécula de monoazocolorante menos de un átomo de cobalto en enlace complejo.

20.

2ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes conteniendo cobalto, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes monoazoicos que están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo y que corresponden a la fórmula general

25.





2049891446

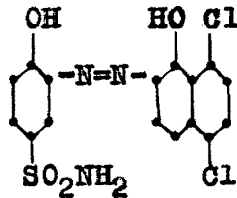
en la cual significan

Z un átomo de hidrógeno, o de cloro, e

Y un átomo de hidrógeno, o un substituyente que no forma sales,

5. medios que ceden cobalto, de modo que se originan colorantes conteniendo cobalto que, por molécula de monoazocolorante con tienen menos de un átomo de cobalto en enlace complejo.

3ª.- Procedimiento para la preparación de un colorante azoico, conteniendo cobalto, caracterizado porque se hace reac-  
10. cionar con el monoazocolorante de la fórmula



15. medios que ceden cobalto, de modo que se origina un colorante conteniendo cobalto que, por molécula de monoazocolorante con tiene menos de un átomo de cobalto en enlace complejo.

4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se aplica sobre una molécula de  
20. un colorante, menos de un átomo de cobalto.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque se utiliza como medio que cede cobalto, sales de cobalto sencillas, o cobaltocompuestos complejos.

25. 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se parte de mezclas de dosdistintos monoazocolorantes metalizables que ambos presentan la composición indicada en una de las reivindicaciones 1ª a 3ª.

7ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes conteniendo cobalto.

30. Según se describe y reivindica en la presente memoria

2049814 AGO



descriptiva, que consta de once hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 14 de Agosto de 1952.-

p.a.

JOSÉ ISERN MIRALLES