

206528



PATENTE
DE
INVENCION

206.528

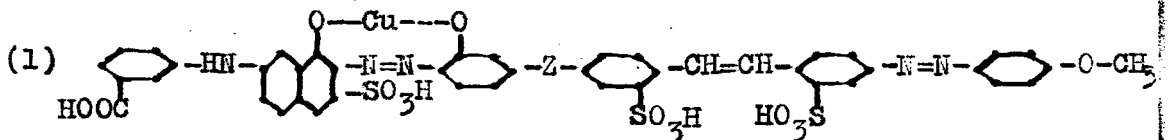
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZOCOLORANTES CONTENIENDO METAL", a favor de la firma suiza, CIBA, Société Anonyme, de Basilea (Suiza).

-. -. -

MEMORIA DESCRIPTIVA

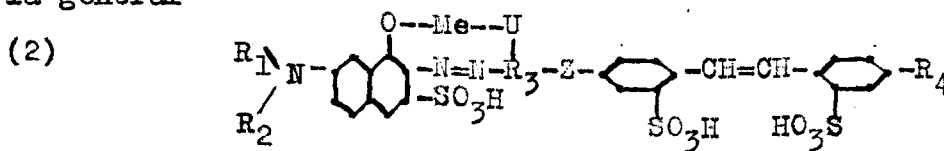
La presente invención se refiere a nuevos azocolorantes conteniendo metal, de la serie de los estilbenos, que corresponden, como por ejemplo el compuesto de cobre complejo de la composición

5.



(en la cual significan Z un grupo azo, o grupo azoxi), a la fórmula general

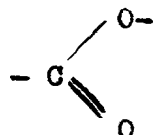
10.



en la cual significan

Me un átomo de níquel, o de cobre, en enlace complejo,
U un átomo de oxígeno, o el grupo

15.



enlazado por -O- con Me

206528



R₁ un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, o radical arilo,

R₂ un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo,

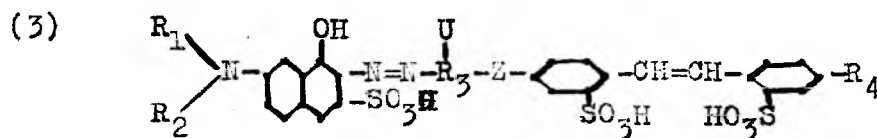
R₃ un radical de benzol, o de naftalina, en el cual

5. se encuentran los grupos -U-Me-, -N=N-, y -Z- en posición-1,2,5 de uno con respecto al otro,

Z un grupo azo, o grupo azoxi, y

R₄ un radical, procedente de una copulación azoica con un azocomponente.

10. Los colorantes, conteniendo metal, de esta composición, pueden ser obtenidos de modo que se hace reaccionar con colorantes de la fórmula general



15.

en la cual significan

U un grupo oxi, un grupo alcoxi, o un grupo de ácido carboxílico,

Z un grupo azo, o grupo azoxi,

20.

R₁ un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, o radical arilo,

R₂ un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo,

R₃ un radical de benzol, o de naftalina, en el cual se

25.

encuentran los grupos -U-, -N=N-, y -Z- en posición-1,2,5 uno con respecto al otro, y

R₄ un radical que procede de una copulación azoica con un azocomponente,

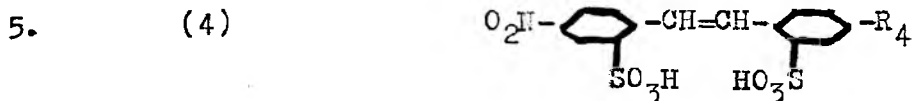
30.

bajo tales condiciones medios que ceden níquel, o cobre, que se forman los correspondientes complejos de níquel, o de cobre, o, o'-dioxiazoicos, o respectivamente, o-oxi-o'-carboxiazoicos.

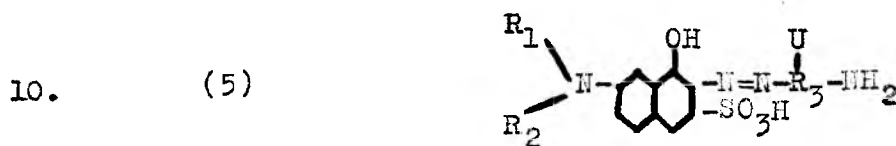


26528

Colorantes que en el presente procedimiento pueden servir de materias de partida y que corresponden a la fórmula general, arriba indicada, pueden ser preparados de modo que se condensa un compuesto de la fórmula



(en la cual corresponde R₄ a la definición indicada al principio), con un colorante aminoazoico de la fórmula general



en la cual U, R₁, R₂, y R₃ tienen el significado indicado.

Estos aminoazocolorantes, de su parte, pueden ser obtenidos conforme a métodos, de suyo conocidos, de modo que se condensa un diazocompuesto de una amina de la fórmula



en la cual significan

20. R₃ un radical de benzol, en el cual los substituyentes -U, H₂N-, y -X están situados en posición-1,2,5 uno con respecto al otro,

U un grupo oxi, un grupo alcoxi, o un grupo de ácido carboxílico, y

25. X un substituyente que puede ser transpuesto en un grupo amino, como por ejemplo, un grupo nitro o grupo acilamino,

30. en medio alcalino con un ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, substituído eventualmente del modo indicado, en el átomo de nitrógeno, transponiendo seguidamente el grupo X en el grupo -NH₂-.

206528



De éllo resulta que pueden ser utilizadas como amins de la fórmula (6): 5-nitro-2-amino-1-oxibenzoles, 5-nitro-2-amino-1-alcobenzoles (de preferencia tales con un grupo alcoxi inferior, por ejemplo, un grupo metoxi), 5-acilamino- (por ejemplo, acetilamino)-2-amino-1-oxibenzoles, 5-acilamino-2-amino-1-alcobenzoles, ácidos 5-nitro-2-aminobenzol-1-carboxílicos, o ácidos 5-acilamino-2-aminobenzol-1-carboxílicos. Estos diazocomponentes pueden contener aún ulteriores substituyentes, como por ejemplo, grupos alquilo (particularmente etilo o metilo), grupos alcoxi o átomos de halógeno (particularmente cloro).

5.
10.

Como ejemplos se citan las siguientes amins:

5-nitro-2-amino-1-oxibenzol, 5-nitro-4-cloro-2-amino-1-oxibenzol, 5-nitro-4-metil-2-amino-1-oxibenzol, 5-nitro-4-metoxi-2-amino-1-oxibenzol, 5-acetilamino-2-amino-1-oxibenzol, 5-nitro-2-amino-1-metoxibenzol, 5-nitro-4-metil-2-amino-1-metoxibenzol, 5-nitro-2-amino-1,4-dimetoxibenzol, ácido 5-nitro-2-aminobenzol-1-carboxílico, ácido 5-acetilamino-2-aminobenzol-1-carboxílico.

15.

Como ácidos 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónicos II-substituidos, pueden emplearse, por ejemplo, ácidos 2-alquilamino-,

20.

o convenientemente, 2-dialquilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, pero de preferencia, ácidos 2-arilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónicos. Entre los citados en último lugar dan resultados particularmente buenos los ácidos 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónicos, a cuyo efecto el radical fenilo puede contener aún substituyentes ulteriores, de preferencia, tales con un grupo de efecto disolvente, como un grupo de ácido sulfónico o de ácido carboxílico. Como ejemplos se citan:

25.

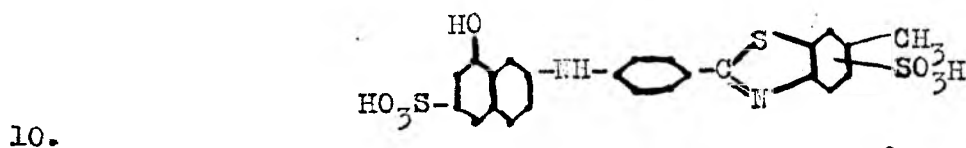
Acido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico-3'- o -4- ácido carboxílico, áci

30.

206528



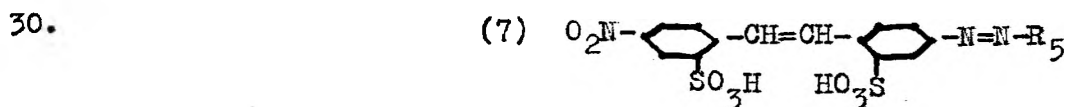
- do 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6,3'-disulfónico, ácido 2-fenil amino-8-oxinaftalin-6,4'-disulfónico, ácido 2-di-(beta-oxietil amino)-8-oxinaftalin-6-sulfónico, ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico-3'-amida del ácido sulfónico, ácido 2-(4'-carboximetoxifenilamino)-8-oxinaftalin-6-sulfónico, ácido 2-[4'-(8''-oxinaftil-[2'']-aminofenil)-6-metilbenzotiazol-x,6''-disulfónico de la fórmula



Además puede utilizarse, también, el propio ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico.

15. Las reacciones necesarias para la preparación de los aminoazocolorantes de la fórmula (5), es decir, la diazotación, la copulación en medio alcalino, y reducción del grupo nitro, o respectivamente, saponificación del grupo acilamino, pueden tener lugar según métodos, de suyo conocidos, para tales transposiciones.

20. Los compuestos de la fórmula (4), dilucidada más arriba, quedan, condensados con los colorantes aminoazoicos de la fórmula (5) los colorantes de partida del presente procedimiento, son obtenidos a base de ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-2,2'-edisulfónico diazotado y componentes de copulación. Aquí se muestran como valiosos, por ejemplo, tales compuestos de la fórmula (4), que se obtiene por copulación de ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico diazotado con ácidos oxibenzol-2-carboxílicos copulables, como por ejemplo, ácido 6-cloro-, 5- o 6-metil-1-oxibenzol-2-carboxílico, o particularmente, el propio ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico y que corresponden a la fórmula



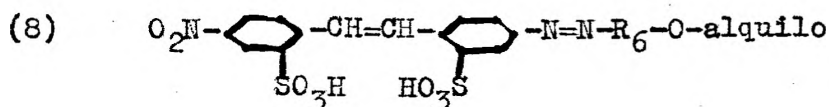


20652

en la cual R_5 representa un radical engarzado al grupo azo en posición-p con respecto al grupo oxi, de un ácido oxibenzol-o-carboxílico.

5. Otro grupo de valiosas materias de partida de la fórmula (4), puede ser preparado por copulación de ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico diazotado con oxibenzoles copulables, exentos de grupos de ácido carboxílico, particularmente con compuestos de esta índole que copulan en posición-p con respecto al grupo oxi, como oxibenzol mismo, pero asimismo 2-metil-1-oxibenzol y alquilado posterior del grupo oxi (por ejemplo con un medio de efecto etilador o metilador, como bromuro o cloruro de etilo o de metilo, sulfato de dietilo, o sulfato de dimetilo). Estos compuestos corresponden a la fórmula general

15.

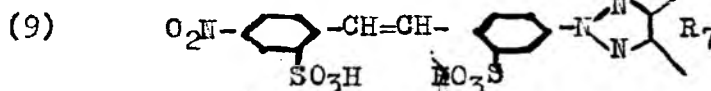


en la cual R_6 significa un radical de benzol libre de grupos de ácido carboxílico.

20.

Finalmente se obtiene todavía un tercer grupo de compuestos de la fórmula general (4), que aquí se muestran asimismo como valiosos, si se copula ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico diazotado con una amina aromática que copula en posición vecina al grupo amino, particularmente una tal que no contiene ulteriores grupos auxóchromos, como 2-aminonaftalina, ácido 1-aminonaftalin-4- o -5-sulfónico, ácido 2-aminonaftalin-6- o -7-sulfónico, ácido 2-aminonaftalin-3,6-disulfónico, convirtiendo seguidamente el colorante o-aminomonoazoico por oxidación en triazol. Los productos obtenibles de esta manera obtenibles de esta manera corresponden a la fórmula

30.





206528

en la cual R_7 significa un radical aromático, que de su parte contiene, a lo sumo, dos anillos condensados, el cual está condensado en los sitios marcados por las comillas de valencia con el anillo de triazol.

5. La condensación de los nitrocompuestos de la fórmula general (4) con los aminoazocolorantes de la fórmula (5) se lleva a cabo, convenientemente, en medio acuoso y en presencia de hidróxido alcalino. Buenos resultados son obtenidos, por ejemplo, si se hace reaccionar las materias que han de ser transpuestas una con otra, en solución diluida, por ejemplo, a un 2 a 8 por ciento, de hidróxido alcalino, durante un tiempo prolongado, por ejemplo, 5 a 24 horas, a temperatura aumentada, por ejemplo, en envase abierto, a temperatura de ebullición de la mezcla reaccional, y bajo enfriamiento de reflujo, o a temperaturas más altas aún y bajo presión.
- 10.
- 15.

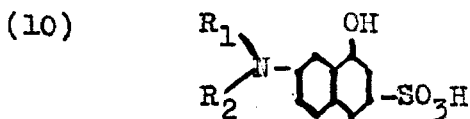
- Como según los conocimientos actuales se ha de suponer que se originan en la condensación de aminas primarias con el ácido 4,4'-dinitroestilben-2,2'-disulfónico conforme al método arriba reseñado, grupos azoxi, o grupos azo, pueden contener los colorantes, así obtenibles, que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, en los sitios marcados en la fórmula con Z, o grupos azoxi, o grupos azo. Posiblemente, está presente también una mezcla de ambos compuestos de esta índole. Por esta razón aquí se denomina el grupo nitro, que por transposición del compuesto de estilbeno se encuentra en posición-4 con respecto al grupo $-CH=CH-$ del estilbencompuesto, con el grupo amino de los colorantes aminodisazoicos, por razones de sencillez, como grupo azo, o grupo azoxi.
- 20.
- 25.

- Otro método para la preparación de colorantes de partida, que corresponden a la fórmula general (3), para el presente
- 30.

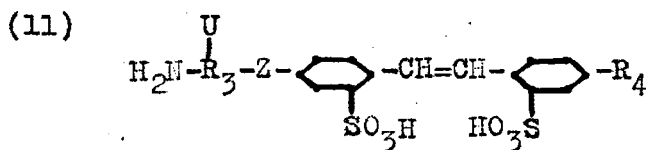


206528

procedimiento, consiste en el hecho de que se copula un ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico de la fórmula

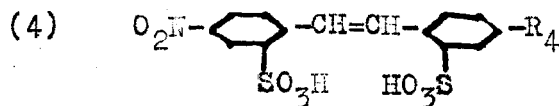


5. en la cual R₁ y R₂ tienen el significado indicado, con un diazocompuesto de un aminoazo- ó azoxicolorante de la fórmula



10. en la cual U y R₄ corresponden a la definición indicada.

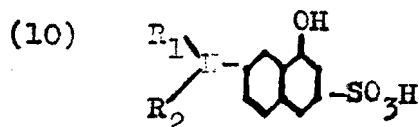
Los compuestos de la fórmula (11), pueden obtenerse por transposición de nitroestilbencompuestos de la fórmula



15. con tales p-diaminobencoles que presentan como substituyente ulterior un grupo oxi, grupo alcoxi, o grupo de ácido carboxílico, y con los cuales tiene lugar la condensación en el grupo amino que se encuentra en posición-meta con respecto al substituyente U. Como ejemplo de una diamina de esta índole ha de mencionarse el ácido 2,5-diaminobenzol-1-carboxílico.

Pero, en el presente procedimiento, pueden utilizarse, asimismo, tales colorantes de la fórmula (3) como materias de partida, en la cual Z significa de un modo evidente y exclusivamente, un grupo azo, si en lugar de condensar un nitrocom

25. puesto de la fórmula (4) con un aminoazocolorante de la fórmula (5), se copula un ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico substituído de modo indicado, de la fórmula



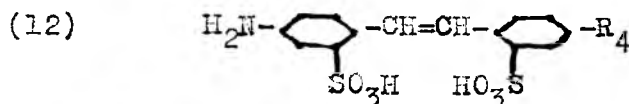
30.



206528

en medio alcalino, con el diazocompuesto de un aminoazocolorante que, de su parte, ha sido obtenido por copulación ácida de un componente intermedio de la serie de los bencenos o de las naftalinas que presenta en posición-*o* con respecto al grupo amino, un grupo alcoxi o grupo de ácido carboxílico, con un aminocompuesto diazotado de la fórmula

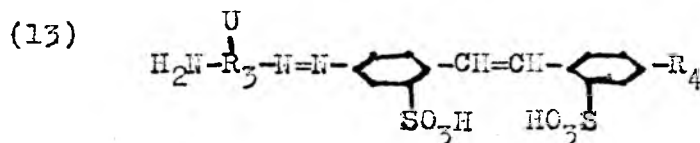
5.



(en la cual R_4 tiene la significación indicada).

10.

Como componentes intermedios para la copulación del diazocompuesto del aminocompuesto de la fórmula (12) con la finalidad de la preparación de los aminoazocolorantes de la fórmula



15.

(en la cual U representa un grupo alcoxi, o grupo de ácido carboxílico), entran en consideración, por ejemplo, 1-amino-2-metoxibenzol, 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol, 1-amino-2,5-dimetoxi- ó -dietoxibenzol, o ácido 1-aminobenzol-2-carboxílico, ácido 1-amino-2-metoxi- ó -2-etoxinaftalin-6- ó -7-sulfónico.

20.

Los aminocompuestos de la fórmula (12) pueden ser obtenidos según métodos de suyo conocidos, a base de los nitrocompuestos de la fórmula (4), mediante reducción.

25.

Como medios que ceden metal, pueden entrar en consideración con el presente procedimiento, por ejemplo, medios que ceden níquel, pero de preferencia, medios que ceden cobre, como sales del cobre mono- ó bivalente, como cloruro de cobre (I), o sulfato de cobre (II), además, también compuestos que contienen cobre o níquel en enlace complejo. Resultan particularmente apropiados, para esta finalidad, complejos amínicos

30.



206528

- de cobre, o de níquel, como por ejemplo, los compuestos de cobre complejos, obtenibles a base de amoníaco, alquilaminas, como etilamina, morfolina, piridina, o piperidina. Para que se produzca en los grupos o-oxio'-alcoxiato la disociación completa de los grupos alquilo de los grupos alcoxi, bajo formación del complejo metálico, en los estilbenazocolorantes a utilizar según el invento como materias de partida, por regla general, resulta necesario, llevar a cabo el tratamiento con los medios que ceden metal a temperatura aumentada, por ejemplo, aproximadamente, a 90° y durante varias horas. Al efecto conviene operar en medio acuoso. Eventualmente puede tener lugar el tratamiento con los medios que desprenden metal en presencia de convenientes adiciones. Como tales se citan: Bases como amoníaco y base orgánica, de preferencia en exceso de aquella base que ya está contenida en la molécula del complejo amónico de cobre o de níquel, eventualmente utilizado.
- 5.
- 10.
- 15.

Generalmente son obtenidos muy buenos resultados si el tratamiento con medios que ceden cobre tiene lugar con arreglo a procedimientos de la patente española, nº 180.124, por ejemplo, en presencia de una etanolamina.

20.

Entre los productos conteniendo cobre que pueden ser preparados a base de los colorantes obtenibles por condensación de aminoazocolorantes de la fórmula (5), con compuestos de la fórmula (7), en general se muestran como particularmente valiosos, los que sólo contienen cobre en el radical del aminoazocolorante, presentando un radical de ácido o-oxicarboxílico exento de cobre (R₅). Tales productos que contienen por molécula de colorante sólo un átomo de cobre en enlace complejo, pueden prepararse, por ejemplo, por cuprificación en medio ácido. Se puede llevar a cabo, no obstante, también aquí

25.

30.

206528

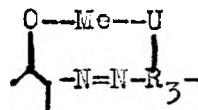


la cuprificación del modo arriba reseñado con un exceso, no excesivamente grande, más allá de la cantidad necesaria para la introducción de un solo átomo de cobre de una amina de cobre, y someter el producto, así obtenido, entonces a un tratamiento suave en medio ácido que, si bien no surte ningún efecto sobre el cobre enlazado al grupo ácido o-carboxílico-o'-oxiazó, o respectivamente, al grupo o,o'-dioxiazó del radical del amino disazocolorante, no obstante disocia el cobre del complejo ácido-o-oxicarboxílico de cobre parcialmente formado.

5.

10.

Las formulaciones utilizadas aquí para los colorantes conteniendo metal, por ejemplo



reproducen indudablemente las correctas cantidades estequiométricas de metal, y la posición todavía correcta del átomo de metal en el complejo, en cambio, todavía no queda establecida de un modo completamente claro la distribución de valencias principales y secundarias en el enlace complejo de los metales.

15.

20.

Estos disazocolorantes conteniendo metal, resultan apropiados para teñir y estampar los materiales más variados, por ejemplo, los de origen animal, como lana, o cuero. A consecuencia de su buena afinidad para la fibra vegetal, resultan apropiados, ante todo, para teñir y estampar materiales conteniendo celulosa, como lino, algodón, seda artificial y lana celulósica a base de celulosa regenerada.

25.

Si los colorantes contienen aún grupos metalizables, no cuprificados, por ejemplo, grupos de ácido o-oxicarboxílico, pueden ser, asimismo, posteriormente metalizados sobre la fibra.

30.

Las coloraciones obtenibles con los nuevos colorantes conteniendo cobre en las fibras de celulosa, se distinguen, ante todo, por tonos interesantes y buena solidez a la luz.



206528

En los siguientes ejemplos, significan las partes, en tanto que no se menciona otra cosa, partes en peso, los por cientos, por cientos en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

5.

EJEMPLO 1

55 partes de la sal sódica del monoazocolorante obtenible por copulación de ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico diazotado con oxibenzol en medio alcalino y metilación del grupo oxi mediante cloruro de metilo, son calentadas bajo enfriamiento de reflujo durante 12 horas a ebullición con 51 partes del aminoazocolorante que se obtiene por copulación alcalina de 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenzol diazotado con ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico-3'-ácido carboxílico y subsiguiente reducción del grupo nitro mediante sulfuro sódico al grupo amino, en 800 partes de solución de hidróxido sódico al 6 por ciento. Después del enfriamiento a temperatura ambiente es separado por filtración el producto de condensación, formado y precipitado, y lavado con solución de cloruro sódico diluido.

20.

La pasta de colorante, así obtenida, es disuelta en 1500 partes de agua, mezclada con 30 partes de etanolamina y una solución a base de 25 partes de sulfato de cobre cristalizado, 60 partes de amoníaco al 25 por ciento y 100 partes de agua, amasando el conjunto 6 horas a 95° bajo reflujo. El compuesto de cobre complejo formado es entonces segregado mediante sal, separado por filtración y secado. Se disuelve en agua con color aceituna amarillento y tiñe el algodón en tonos de un khaki sólidos a la luz.

25.

EJEMPLO 2.

30.

55 partes del monoazocolorante obtenible por copulación de ácido 4-nitro-4'-aminoestilbeno-2,2'-disulfónico



206528

diazotado con ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico en medio alcali
no, son calentadas con 16,7 partes (aproximadamente un 10 por
ciento de exceso) de ácido 2,5-diaminobenzol-1-carboxílico en
700 partes de solución de hidróxido sódico al 6 por ciento du
5. rante 12 horas a 60-70°. Se enfría a temperatura ambiente, se
gradúa mediante ácido acético a acidez al tornasol, se separa
por filtración el producto de condensación precipitado, y se
lava con solución de cloruro sódico diluido.

10. El producto de condensación, así obtenido, es disuelto
en una mezcla de 800 partes de agua y hidróxido sódico, de modo
ligeramente alcalino a la fenolftaleína, diazotado del modo
usual con la cantidad calculada de nitrito sódico y ácido clor
hídrico, de manera indirecta, a temperatura ambiente, precipita
do después de una agitación de 2 horas con 130 partes de cloruro
15. sódico, y separado por filtración. Esta pasta diazoica húmeda es
incorporada en una solución de 39,5 partes de ácido 2-fenilami
no-8-oxinaftalín-6,3'-disulfónico en agua y carbonato sódico, y
copulada durante la noche mediante carbonato sódico alcalino.

20. El colorante así obtenido es precipitado por adición de cloruro
sódico y separado por filtración. La pasta de colorante es di
suelta en 1.200 partes de agua caliente, acidificada al torna
sol, mediante ácido acético, mezclada con una solución de 25
partes de sulfato de cobre cristalizado en 100 partes de agua y
amasada durante una hora a 80-90°. El compuesto de cobre comple
25. jo formado es precipitado mediante sal, separado por filtración
y secado. Se disuelve en el agua con color pardo amarillento y
tíñe algodón en tonos de un pardo amarillento.

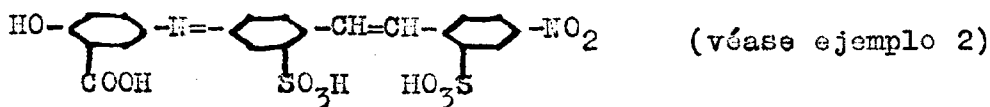
30. Si se substituye en este ejemplo el ácido 2-fenilamino
-8-oxinaftalín-6,3'-disulfónico por el ácido 2-amino-8-oxinafta
lín-6-sulfónico, cuprificando como se indica arriba, se obtiene



después de la elaboración final, de arriba, un polvo pardo oscuro. Este compuesto de cobre complejo se disuelve en agua con un color pardo amarillento y tinte algodón en tonos pardos.

EJEMPLO 3.

5. 55 partes del compuesto de la fórmula



- son disueltas en el calor en 500 partes de agua bajo adición de tanto carbonato sódico, que se presenta reacción alcalina con papel amarillo brillante. Se hace afluir a 40-45°, una solución de 9,2 partes de sulfhidrato sódico (aproximadamente un 10 por ciento de exceso) en 80 partes de agua dentro de 1/4 de hora, se agita media hora más, se precipita el aminomonoazocolorante formado por adición de cloruro sódico saturada. Esta pasta de colorante es disuelta en 400 partes de agua y 15 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento a 20-25°; se adiciona una solución de 7 partes de nitrito sódico en 40 partes de agua, se gradúa mediante hielo la temperatura a 14-15° y se ~~añade~~, bajo buena agitación, 100 partes de una solución de ácido alfa-natfi laminsulfónico a un 31 por ciento. Después de una agitación de dos horas, queda terminada la diazotación. Seguidamente se neutraliza al congo con 28 partes de acetato sódico cristalizado, se adiciona otras 30 partes de acetato sódico cristalizado, en friando por adición de hielo a 10°. 25 partes de ácido omega-metansulfónico del ácido 2-aminobenzoico, son disueltas a 75° en 200 partes de agua, enfriadas a 60° y añadidas a la solución diazoica de arriba. Para la terminación de la copulación de agita durante 24 horas a 20°, seguidamente durante 24 horas a 25-30°. Para la disociación del radical del ácido omega-metansulfónico es adicionada solución de hidróxido sódico hasta la reacción alcalina con papel amarillo brillante, se calienta a 80°, se agrega
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

206528



140 partes de una solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, y se agita 10 a 15 minutos a 85-90°.

Este colorante disazoico es precipitado con cloruro sódico, filtrado y lavado con solución de cloruro sódico al 20 por ciento.

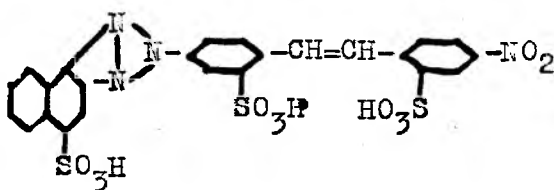
La diazotación ulterior y la copulación con ácido 2-fenilamino-3-oxinaftalin-6,3'-disulfónico, igualmente la cuprificación son llevadas a cabo como se indica en el ejemplo 2.

De este modo se llega a un colorante muy similar al del ejemplo 2. Se disuelve en agua igualmente con un color pardo amarillento y tiñe el algodón en tonos de un pardo amarillento. Ambos colorantes constituyen en estado secado, polvos pardos y se disuelven en ácido sulfúrico concentrado con color violeta.

Si se substituye en este ejemplo, como en el ejemplo 2, el ácido 2-fenilamino-3-oxinaftalin-6,3'-disulfónico por el ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, se obtiene después de la cuprificación y elaboración final un polvo pardo. Este compuesto de cobre complejo se disuelve en agua con color pardo amarillento y tiñe algodón igualmente en tonos pardos.

EJEMPLO 4.

63,2 partes del compuesto de la fórmula



que fué obtenido por diazotación de ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico, copulación ácido acética con ácido 1-amino-naftalin-4-sulfónico, y conversión por oxidación de la agrupación o-aminoazoica en el grupo triazol con una solución de cobre amoniacal, son disueltas como sal sódica en 500 partes de agua calien

206528



te. Se adiciona una solución caliente de 18 partes de ácido 2,5-diaminobenzol-1-carboxílico en 200 partes de agua y 16 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, se mezcla seguidamente con 80 partes de solución de hidróxido al 30 por ciento, se calienta durante 6 horas a 90-95°, se precipita el producto de condensación formado con 80 partes de cloruro sódico y se separa por filtración después del enfriamiento. Se lava en el filtro con solución de cloruro sódico al 10 por ciento. Para la purificación de este colorante, éste es disuelto en solución de hidróxido sódico diluida, siendo otra vez separado por precipitación mediante adición de cloruro sódico.

41 partes de la sal sódica del monoazocolorante, así obtenida, son disueltas en 500 partes de agua tibia, mezcladas con 3,5 partes de nitrito sódico como solución al 20 por ciento, y vertidas bajo buena agitación sobre hielo y 28 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento. Para completar la diazotación se agita durante 2 horas a 10-15°, copulando seguidamente con una solución de 20 partes de ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6,3'-disulfónico en 200 partes de agua. 7 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento y 25 partes de carbonato sódico. Después de terminada la copulación es segregado el colorante con cloruro sódico y separado por filtración.

Esta pasta de colorante es disuelta en el calor en 700 partes de agua y mezclada a 90° con una solución de cobre alcalina a base de 12,5 partes de sulfato de cobre cristalizado, 60 partes de agua y 20 partes de una solución de amoníaco al 24 por ciento. Se agita media hora, se enfría a temperatura ambiente, se separa por filtración el compuesto de cobre complejo formado y se seca a 70-80°. Se obtiene un polvo pardo negruzco que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color azul, en solu

206528

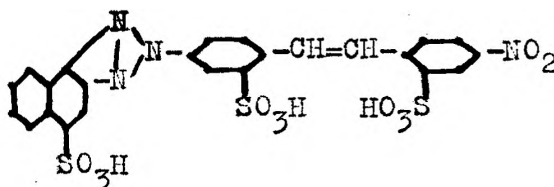


ción de carbonato sódico diluída con color pardo y que tiñe algodón en tonos pardos.

5. Si se substituye, en este ejemplo, el ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6,3'-disulfónico por el ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, cuprificando como se indica arriba, se obtiene después de la elaboración final de arriba un polvo pardo negruzco. Este se disuelve en colución de carbonato sódico diluída con color pardo y tiñe algodón también en tonos pardos.

EJEMPLO 5.

10. 63,2 partes de compuesto de la fórmula



15. son reducidas del modo usual con sulfuro sódico, o hidrosulfuro sódico, diazotadas y sometidas a copulación ácido acética con 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol. Este colorante monoazoico es ulteriormente diazotado y sometido a copulación alcalina al carbonato sódico con ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6,3'-di-

20. sulfónico. El disazocolorante es precipitado mediante sal, separado por filtración, siendo transpuesto por calentamiento durante seis horas a 90-95° con 2.000 partes de agua, 25 partes de sulfato de cobre cristalizado, 60 partes de amoníaco al 25 por ciento, y 20 partes de monoetanolamina, en el complejo de cobre.

25. El compuesto de complejo de cobre secado es un polvo negro verdoso, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color azul grisáceo, en solución de carbonato sódico diluída con color aceituna verdoso, y que tiñe algodón en tonos de color aceituna.

30. Si se substituye en este ejemplo el ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6,3'-disulfónico por el ácido 2-amino-8-oxinafta



206528

lin-6-sulfónico, cuprificando como se indica arriba, se obtiene después de la elaboración final igualmente un polvo negro verdoso. Este se disuelve en solución de carbonato sódico diluida con color verde pardusco y tinte algodón en tonos color aceituna.

5.

EJEMPLO 6.

- 50,3 partes del colorante obtenido por copulación de ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico diazotado con oxibenzol en medio alcalino, etilación del grupo oxi mediante cloruro de etilo, y reducción del grupo nitro al compuesto amínico, son disueltas con 15 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento y 500 partes de agua. Después de la adición de 7 partes de nitrito sódico es diazotado a 15-20° por incorporación de 100 partes de una solución al 31 por ciento de ácido alfa-naftilaminsulfónico. Al cabo de 2 horas de agitación queda terminada la diazotación. 25 partes de ácido omega-metansulfónico del ácido 2-aminobenzoico son disueltas en 200 partes de agua caliente, enfriadas y copuladas con la diazosolución de arriba. La copulación es llevada a cabo en presencia de acetato sódico a una temperatura inicial de 20 y una temperatura final de 30° y dura 40 a 50 horas. Para la disociación del grupo de ácido omega-metansulfónico, es adicionada solución de hidróxido sódico hasta la reacción alcalina con papel amarillo brillante, calentado a 85°, y agregada aún tanta solución de hidróxido sódico que está presente una solución de hidróxido sódico de un 4 al 5 por ciento. Después de una agitación de 10-15 minutos a 85-90° ha quedado terminada la saponificación. Se adiciona por 100 partes en volumen de mezcla reaccional 10 partes de cloruro sódico, se separa el aminodisazocolorante que se ha segregado por filtración después del enfriamiento y se lava en el filtro con solución de cloruro sódico al 15 por ciento. Esta pasta de colorante es



2 6528

- disuelta en 1000 partes de agua caliente, enfriada por adición de hielo a 15-20° y diazotada después de la adición de 7 partes de nitrato sódico, mediante incorporación de una mezcla de 35 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento y 30 partes de agua. Se agita unas cuantas horas a temperatura ambiente, y se copula seguidamente a 0 - 5° con una solución alcalina al carbonato sódico de 39,5 partes de ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6,3'-disulfónico. Después de terminada la copulación se calienta a 50-60°, se adiciona por 100 partes en volumen de mezcla de copulación 15 partes de cloruro sódico y se separa por filtración el trisazocolorante precipitado. Para la formación del compuesto de complejo de cobre, la pasta de colorante de arriba es disuelta en 1400 partes de agua y mezclada, a 90°, con una solución de cobre alcalina a base de 25 partes de sulfato de cobre cristalizado, 120 partes de agua, y 40 partes de una solución de amoníaco al 24 por ciento. Se agita media hora, se enfría a temperatura ambiente, se separa por filtración el compuesto de complejo de cobre formado, y se seca a 70-80°. Se obtiene un polvo pardo negruzco, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color violeta azulado, en solución de carbonato sódico diluida con color pardo y que tiñe algodón en tonos pardos.
5. 10. 15. 20.

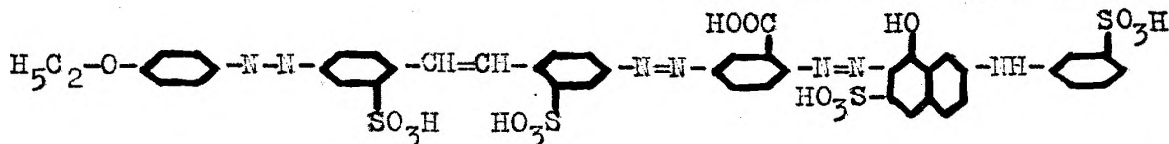
- Si se substituye en este ejemplo el ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6,3'-disulfónico por el ácido 2-amino-8-oxinaftalín-6-sulfónico, cuprificando como se indica arriba, se obtiene después de filtración y secado un polvo pardo. Este se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color violeta, en solución de carbonato sódico diluida con color pardo amarillento, y tiñe algodón en tonos de un pardo amarillento.
- 25.

30.

EJEMPLO 7.

53 partes del trisazocolorante de la fórmula

206528

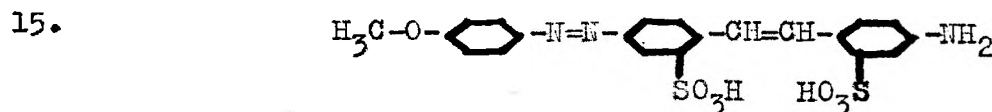


(véase Ejemplo 6)

- son disueltas en el calor en 800 partes de agua y mezcladas a 90° con una solución de níquel a base de 14,5 partes de sulfato de níquel cristalizado, 60 partes de agua y 25 partes de una solución de amoníaco al 24 por ciento. Se agita media hora, se enfría a temperatura ambiente, y se seca a 70 - 80°. Se obtiene un polvo pardo que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color violeta, en solución de carbonato sódico diluido con color pardo amarillento, y que tinte algodón en tonos de un pardo amarillento.

EJEMPLO 8

48,9 partes del compuesto de la fórmula



- son diazotadas según las indicaciones en el ejemplo 6. El diazo compuesto es copulado con 25 partes de ácido 2-aminobenzoico-ácido omega-metansulfónico, en presencia de acetato sódico y el radical de ácido omega-metansulfónico es disociado en el calor en medio alcalino al hidróxido sódico.

- El aminodisazocolorante, así obtenido, es ulteriormente diazotado y sometido a copulación alcalina al carbonato sódico con 39,5 partes de ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalín-6,3'-disulfónico. Este trisazocolorante es amasado para la formación del compuesto de complejo de cobre en 1.400 partes de agua y mezclado a 90° con una solución de cobre alcalina a base de 25 partes de sulfato de cobre cristalizado, 120 partes de agua y 45 partes de una solución de amoníaco al 24 por ciento. Se agita media hora a 90 - 95°, se enfría a temperatura ambiente, se separa por filtra

2 6528



ción el compuesto de complejo de cobre precipitado y se seca en el vacío a 70-80°. Esta forma un polvo pardo negruzco que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color violeta azulado, en solución, diluida de carbonato sódico con color pardo y que tiñe algodón en tonos pardos.

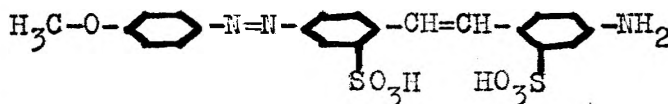
5.

En lugar del ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6,3'-disulfónico puede utilizarse, asimismo, ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, ácido 2-(N-metil-fenilamino)-8-oxinaftalin-6-sulfónico ácido 2-dimetilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, o ácido 2-(beta-oxietilamino)-8-oxinaftalin-6-sulfónico como componente de copulación.

10.

EJEMPLO 9.

48,9 partes del compuesto de la fórmula



15.

son diazotadas del modo usual, y el diazocompuesto es copulado después de haber neutralizado el ácido mineral en exceso con carbonato sódico, con 24 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-2-metoxibenzol-omega-metansulfónico en presencia de acetato sódico o bicarbonato sódico en exceso. El disazocolorante es aislado y calentado para la finalidad de disociación del radical del ácido omega-metansulfónico con solución de hidróxido sódico al 4 por ciento durante media hora a 90-95°. Después de la neutralización de la solución de hidróxido sódico en exceso se precipita el aminodisazocolorante mediante sal y se separa por filtración. Esta pasta colorante es amasada en 1.000 partes de agua, mezclada con 75 partes de nitrito sódico y acidificada con 40 partes de ácido clorhídrico. Después de terminada la diazotación, se copula con 35,9 partes de ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico+3'-ácido carboxílico en solución alcalina al carbonato sódico en pre

20.

25.

30.

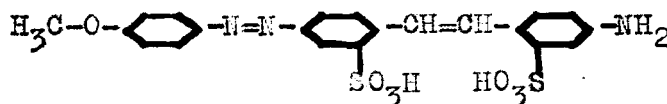


206528

sencia de 50 partes de piridina. El trisazocolorante es precipitado mediante sal, separado por filtración y transpuesto por calentamiento durante seis horas a 90-95° con 2.000 partes de agua, 25 partes de sulfato de cobre cristalizado, 60 partes de amoníaco al 25 por ciento, y 20 partes de monoetanolamina, en el complejo de cobre. Esta forma un polvo oscuro que se disuelve en agua con color aceituna y que tinte algodón en tonos de color aceituna.

EJEMPLO 10.

10. El diazocompuesto a base de 48,9 partes del colorante an nomonoazoico de la fórmula



15. es sometido a copulación ácido acética con 25,3 partes de ácido 1-amino-2-metoxinaftalin-6-sulfónico. El disazocolorante es segregado de la mezcla de copulación diazotado según el método indirecto, con 40 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento y 7,5 partes de nitrito sódico, y el diazocompuesto es copulado con 36 partes de ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico-3'-ácido carboxílico en solución alcalina al carbonato sódico, en presencia de 20. 150 partes de piridina. El trisazocolorante que se ha formado es precipitado mediante sal, disuelto en agua para su purificación y otra vez precipitado con cloruro sódico y filtrado. A una solución de la pasta colorante en 2.000 partes de agua son adicionadas 20 partes de sulfato de cobre cristalizado y 15 partes de acetato sódico cristalizado y la mezcla es hervida durante 6 horas en el reflujo. El complejo de cobre formado es precipitado mediante sal y separado por filtración. Tinte algodón en tonos de color aceituna verdoso.

EJEMPLO 11

30. Se monta un baño tintóreo que contiene, en 3.000 partes de agua, 0,8 partes del colorante conteniendo cobre, obtenido según el

206528



ejemplo 1, y 30 partes de sulfato sódico cristalizado. En este baño tintóreo se introduce a 50°, 100 partes de algodón, se hace subir la temperatura a 95° y se tñe una hora a esta temperatura. Seguidamente es aclarado el algodón y secado. Ha quedado teñido de color aceituna pardusco (khaki) y la coloración se distingue por buena solidez a la luz.

5.

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, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse, empleando los medios, proporciones, tiempos y temperaturas más convenientes a cada caso: por quedar todo éllo comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

10.

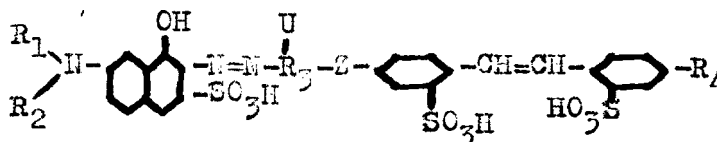
N O T A

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

15.

1a.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes conteniendo metal, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes de la fórmula general

20.



en la cual significan

U un grupo oxi, un grupo alcoxi, o un grupo de ácido carboxílico,

25.

Z un grupo azo, o grupo azoxi,

2 6528



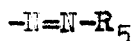
- R₁ un átomo de hidrógeno, un radical alquilo o radical arilo,
- R₂ un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo,
- R₃ un radical de benzol, o radical de naftalina, en el cual se encuentran los grupos -U, -N=N- y Z en posición-1,2,5 uno con respecto al otro, y
- R₄ un radical que procede de una copulación azoica con un azocomponente.

bajo tales condiciones medios que ceden níquel o, particularmente, cobre, que se forman respectivos complejos metálicos o, o'-
 -dioxiazóicos, o respectivamente, o-oxi-o'-carboxiazóicos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza como materias de partida, tales colorantes de la fórmula indicada, en los cuales R₃ significa un radical de benzol.

3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se utiliza, como materias de partida, tales colorantes de la fórmula indicada, en los cuales R₁ significa un radical benzol, substituído por un grupo de poder disolvente, y R₂ un átomo de hidrógeno.

4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se utiliza como materias de partida, tales colorantes de la fórmula indicada, en los cuales el radical R₄ presenta la composición



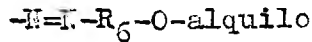
en la cual R₅ significa un radical de un ácido oxibenzol-o-carboxílico, enlazado con el grupo azo en posición-p con respecto al grupo oxi.

5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1ª a 3ª, caracterizado porque se utiliza, como materias de partida, tales colorantes de la fórmula indicada, en los cua



206528

les el radical R_4 presenta la composición



en la cual R_6 simboliza un radical benzol, exento de grupos de ácido carboxílico.

5. 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se utiliza, como materias de partida, tales colorantes de la fórmula indicada, en los cuales el radical R_4 presenta la composición



10.

en la cual R_7 representa un radical aromático, de preferencia un radical de naftalina, condensado con el anillo de triazol en los sitios marcados por comillas de valencia, el cual, por sí, contiene, a lo sumo, dos anillos condensados.

15.

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

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de veinticinco hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación reglamentaria.

20.

Madrid, a 28 de noviembre de 1952.

p.a.