

206778

13



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

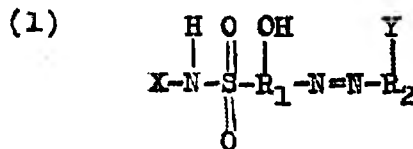
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZOCOLORANTES  
CONTENIENDO COBALTO", a favor de la ~~Sigma~~ <sup>206778</sup> ~~Suiza~~, ~~SA~~,  
Société Anonyme, de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a nuevos valiosos colorantes azoicos, conteniendo cobalto, si se hace reaccionar con colorantes monoazoicos que están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo y que corresponden a la fórmula general

5.



en la cual significan

10.

Y un grupo amino o un grupo oxi,

R<sub>1</sub>

un radical de benzol enlazado al grupo azo en posición-o con respecto al grupo oxi,

Y

el radical de un componente azoico, enlazado al grupo azo en posición vecina al grupo Y, y

15.

X

un radical arilo que contiene un sustituyente de

206778



la fórmula  $-SO_2-N \begin{matrix} / Z_1 \\ \backslash Z_2 \end{matrix}$ , en el cual simbolizan

$Z_1$  y  $Z_2$ , sendos átomos de hidrógeno, o un radical alquilo, o oxialquilo, conteniendo, a lo sumo, 6 átomos de carbono,

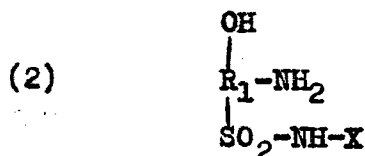
5.

con medios que ceden cobalto.

Los monoazocolorantes correspondientes a la fórmula arriba indicada, que sirven en el presente procedimiento como materias de partida, en parte son conocidos. Pueden ser obtenidos, por copulación de un azocomponente que copula, en posición vecina, a un grupo amino o grupo oxi, que está libre de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, con diazocompuestos obtenibles a base de aminas, libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, de la fórmula

10.

15.



a cuyo efecto resulta el significado de los diferentes símbolos  $R_1$  y  $X$ , de la fórmula (1), ya explicada.

20.

El radical de benzol  $R_1$  de estas aminas puede estar enlazado con el grupo amino en posición-2, con el grupo oxi en posición-1 y con el grupo  $-SO_2-NH-X-$  en posición-4 ó -5; puede contener ulteriores substituyentes de la indole que no forma sales, por ejemplo, un átomo de halógeno, o un grupo ni

25.

tro. El radical arilo  $X$ , puede ser, por ejemplo, un radical de naftalina, o, de preferencia, de benzol, que contiene un grupo de amida del ácido sulfónico, de preferencia, uno de la fórmula  $-SO_2-NH_2$  y, eventualmente, substituyentes ulteriores,

30.

como un grupo alquilo (por ejemplo metilo), un átomo de cloro, y similares.



206778

- Tales compuestos de la fórmula (2) pueden prepararse, por ejemplo, a base de aminas de la fórmula  $X-NH_2$ , en la cual X tiene el significado indicado anteriormente, y cloruro del ácido 1-cloro-2-nitrobenzol-4-sulfónico, de manera que
5. se transforma por copulación las amidas del ácido 1-cloro-2-nitrobenzol-4-sulfónico, que del mismo se han originado con hidróxidos alcalinos, o alcalinotérreos, en los correspondientes 1-oxi-compuestos, transponiendo en estos últimos, el grupo nitro de modo conocido en un grupo amino. En vez del cloruro
10. del ácido 1-cloro-2-nitrobenzol-4-sulfónico, se puede partir, asimismo, por ejemplo, del cloruro del ácido 1,2-benzoxazolón-5-sulfónico, a cuyo efecto, después de la conversión por condensación con las aminas de la fórmula  $X-NH_2$  en las respectivas amidas del ácido 1,2-benzoxazolón-5-sulfónico, sólo
15. hace falta aún la saponificación del anillo de oxazolona, para llegar igualmente a compuestos de la fórmula (2).

Como aminas de la fórmula (2) se citan:

- amida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico-N-1'-naftilamida-amida del ácido-4'-ácido sulfónico, 3'-sulfamido fenilamida del ácido 2-amino-1-oxi-6-clorobenzol-4-sulfónico, 4'-sulfamido fenilamida del ácido 2-amino-1-oxi-6-nitrobenzol-4-sulfónico, 3'-(N'-metilsulfamido) fenilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4- o -5-sulfónico, 3'-(N'-oxietilsulfamido) fenilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4- ó 5-sulfónico, fenilamida
20. del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4- ó 5-sulfónico 4'-(N'-isopropil- ó N'-n-butilsulfamido)-3'-(N,N'-dimetilsulfamido)-fenilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4- o -5-sulfónico, y particularmente, 2'-, 3'- ó 4'-sulfamido fenilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4- o -5-sulfónico.

30. Como azocomponentes entran en consideración para la

206778



preparación de los colorantes monoazoicos que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, amino-, o de preferencia, oxicompuestos que están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo y que pueden copular en

5. posición vecina a un grupo amino, o respectivamente, grupo oxi. Como aminocompuestos de esta índole han de mencionarse, por ejemplo, naftilaminas. Por los oxicompuestos han de entenderse, tanto oxicompuestos aromáticos, como, asimismo, compuestos que deben su aptitud para la copulación o un grupo cetometileno. Estos últimos pueden contener el grupo cetometileno, en una cadena abierta, o en un anillo heterocíclico.

Como oxicompuestos de la índole indicada se mencionan:

15. a) oxibenzoles p-substituidos, como 4-metil-, 3,4-dimetil-, 4-amil-terciario, y 4-acetilamino-1-oxibenzol, 4-metil-2-acetilamino-1-oxibenzol.

20. Dioxibenzoles como resorcina, oxinaftalinas como 2-oxinaftalina, 2,6-dioxinaftalina, 2-oxi-6-bromo-6-metoxinaftalina, 1-oxi-4-metilnaftalina, amida del ácido 2-oxinaftalin-6-sulfónico, 1-oxi-5-cloronaftalina, 1-oxi-5,8-dicloronaftalina, además 1-acilamino-7-oxinaftalinas como 1-acetilamino-, 1-n-butirilamino-, o 1-benzoilamino-7-oxinaftalina.

25. b) pirazolones como 3-metil-5-pirazolona, 1-n-butil-3-metil-5-pirazolona, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-(2',3'- ó 4'-cloro)-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-(2',3'- o 4'-cloro)-fenil-3-metil-5-pirazolona, amida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, N-metil-, -etil-, -isopropil- o -butilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, N-2',-3'- ó -4'-clorofe

206778



5. nilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, N-fenil-6-tolilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, amida del ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico, ácidos barbitúricos, como el propio ácido barbitúrico, dioxiquinolinas como la 2,4-dioxiquinolina, ésteres o amidas de ácidos acilacéticos, como amida del ácido acetoacético, N-metil-, -n-butyl- o -fenilamida del ácido acetoacético, N-dimetilamida del ácido acetoacético, N-2', -3' - 6 -4'-clorofenilamida del ácido acetoacético, amida del ácido benzoilacético, fenilamida del ácido benzoilacético.
- 10.

La diazotación de las aminas de la fórmula (1) puede efectuarse del modo usual, con ayuda de nitrito sódico y ácido clorhídrico. La copulación de los compuestos diazoicos, así obtenidos con los componentes azoicos mencionados, puede tener lugar, igualmente, de modo usual.

15.

Después de terminada la reacción de copulación, pueden separarse fácilmente los colorantes de la mezcla de copulación por filtración, ya que generalmente son poco solubles en agua. Resultan, no obstante, como alcalicompuestos, aún bastante solubles en agua, para poder ser teñidos de baños tintóreos que no necesitan adición de ácidos.

20.

Según el presente procedimiento pueden originarse compuestos de cobalto que contienen sobre una o dos moléculas de monoazocolorante un átomo de cobalto. Al utilizarse o,o'-dioximonoazocolorantes como materias de partida, son particularmente valiosos los compuestos de cobalto que contienen sobre dos moléculas de colorante monoazoico un átomo de cobalto.

25.

Para obtener tales complejos-1:2, en general resulta recomendable, utilizar sobre 2 moles de un colorante corres-

30.

206778



- pondiente a la fórmula general (1), o sobre una mezcla de aproximadamente un mol de cada uno de dos distintos colorantes, de los cuales, a lo menos uno, corresponde a la fórmula general (1), una cantidad conteniendo, aproximadamente, un átomo-gramo de un medio que cede cobalto, y/o efectuar la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Como medios que ceden cobalto entran en cuenta compuestos de cobalto de ácidos oxicarboxílicos alifáticos, o sales sencillas del cobalto bivalente como sulfato de cobalto, acetato de cobalto, o formiato de cobalto, eventualmente, asimismo, hidróxido de cobalto. La conversión de los colorantes en los compuestos de cobalto complejos tiene lugar, ventajosamente, en el calor, en envase abierto, o bajo presión, por ejemplo, a temperatura de ebullición de la mezcla reaccional, eventualmente en presencia de adiciones adecuadas, por ejemplo, en presencia de sales de ácidos orgánicos, de bases, de disolventes orgánicos, o de otros medios que fomentan la formación de complejos.
5.  
10.  
15.

- Al metalizado que acaba de dilucidarse puede ser sometido, por ejemplo, un colorante homogéneo de la fórmula (1). Pero resulta posible y, en muchos casos, ventajoso, (por ejemplo, también, para el logro de diversos matices de color), metalizar una mezcla de dos distintos de tales colorantes, o una mezcla que consiste en un colorante de la fórmula (1), y <sup>un</sup> otro o,o'-dioximonoazocolorante, libre de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo, de la manera correspondiente.
20.  
25.

- Los compuestos de cobalto, obtenibles de este modo, contienen dos moléculas de colorante monoazoico en enlace complejo a un átomo de cobalto y, por lo menos, una de las
- 30.

206778



moléculas de monoazocolorante tiene que corresponder a la fórmula general (1). Particularmente valiosos son los compuestos de cobalto de esta índole, que contienen dos monoazocolorantes de la fórmula (1), que presentan la misma composición.

5.

Los nuevos compuestos de cobalto son hidrosolubles, y, precisamente, más bien solubles que las materias de partida, utilizadas para su preparación. Resultan apropiados para teñir diversas materias, como masas plásticas, resinas, ceras, lacas y similares, pero, de preferencia, para el teñido y estampado de materiales animales, como seda, cuero y, particularmente, lana, así como también para el teñido y la estampación de materias sintéticas a base de superpoliamidas

10.

y superpoliuretanos. Ante todo se prestan para teñir de baño ligeramente alcalino, neutro o ligeramente ácido, por ejemplo, de baño que presenta acidez acética. Las coloraciones, así obtenibles, se distinguen por buena regularidad, buenas propiedades de solidez a la humedad, y muy buena solidez a la luz.

15.

20.

En los siguientes ejemplos, significan las partes, en tanto que no se indica nada contrario, partes en peso, los por cientos, por cientos en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

25.

34,3 partes de 3'-(sulfamido)-anilida del ácido 2-ami-  
no-1-oxibenzol-4-sulfónico, son disueltas en 200 partes de  
ácido-1-n clorhídrico a 40°. Por adición de hielo es enfria-  
do a 0°, siendo diazotado a 0-10° con 25 partes de solución-  
-4-n de nitrito sódico. La suspensión diazoica obtenida,

30.

de coloración amarilla, es neutralizada mediante

206778



- carbonato sódico y, seguidamente, copulada con una solución, enfriada a aproximadamente 5°, de 14,8 partes de 2-oxinafta lina en 100 partes de agua, 4,2 partes de hidróxido sódico, y 4 partes de carbonato sódico. Después de terminada la copulación, es separado por filtración el colorante segregado, lavado con solución de cloruro sódico al 2 por ciento, y secado. El colorante se disuelve en solución de carbonato sódico diluida con un color violeta y en ácido sulfúrico concentrado con un puro rojo azulado.
- 5.
10. EJEMPLO 2.
- 4,98 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1, son suspendidas en 100 partes de agua, mezcladas con 8 partes en volumen de solución-2-n de hidróxido sódico, calentadas a 80° y mezcladas con 11 partes de una solución de sulfato de cobalto con un contenido de cobalto de un 2,95 por ciento. Después de un breve calentamiento a 85-90°, queda terminada la formación de complejo. Por neutralización mediante ácido acético diluido y adición de cloruro sódico es segregado totalmente el compuesto de cobalto del colorante. El colorante separado por filtración y secado constituye un polvo pardo oscuro que se disuelve en agua caliente y en solución de carbonato sódico diluida con color rojo burdeos, en ácido sulfúrico concentrado con un rojo azulado puro y que tiñe la lana de baño neutro o ligeramente ácido en tonos de un rojo burdes, muy sólidos a lavado y luz.
- 15.
- 20.
25. En el Cuadro siguiente están indicados otros complejos de cobalto, que pueden prepararse de modo análogo. En la columna III está indicado el tono de la coloración obtenido sobre lana o fibras a base de superpoliamidas, con el complejo de cobalto del colorante obtenido a base de los corres
- 30.

206778



pendientes componentes, indicados en las columnas I y II

	I diazocomponente	II azocomponente	III Complejo de cobalto
1			amarillo
2	"		amarillo
3	"		pardo amarillento
4	"		"
5	"		naranja pardusco
6	"		burdeos que tira al azul
7	"		gris que tira a violeta
8	"		naranja pardusco
9			rojo pardusco

206778



5. La 3-sulfamido-fenilamida del ácido 2-amino-1-oxiben-  
zol-4-sulfónico, a utilizar al efecto como diazocomponente,  
puede prepararse de modo que se transpone el cloruro del  
ácido 1-cloro-2-nitrobenzol-4-sulfónico con amida del ácido  
1-aminobenzol-3-sulfónico, que se substituye el átomo de  
cloro de la 3-sulfamido-fenilamida del ácido 1-cloro-2-  
nitrobenzol-4-sulfónico que se ha formado, mediante hidróxi-  
dos alcalinos o alcalinotérreos, por un grupo oxi, reduciendo,  
finalmente, el grupo nitro, de modo conocido, en el grupo  
amino.

10. La 3'-sulfamido-fenilamida del ácido 2-amino-1-oxi-  
benzol-5-sulfónico, puede obtenerse, de modo que se transpo-  
ne el cloruro del ácido 1,2-benzoxazolón-5-sulfónico con  
amida del ácido 1-aminobenzol-3-sulfónico, disociando otra  
vez el anillo de oxazolona de la 3'-sulfamido-fenilamida del  
ácido 1,2-benzoxazolón-5-sulfónico que se ha originado, por  
ejemplo, con hidróxidos alcalinos.

### EJEMPLO 3.

20. Se disuelve 2 partes del colorante conteniendo cobal-  
to, obtenible según el ejemplo 2, en 4.000 partes de agua, se  
adiciona 10 partes de sulfato sódico cristalizado, y se intro-  
duce a 40 - 50°, 100 partes de lana, bien humectada, en el  
baño tintórico obtenido de este modo. Seguidamente se adiciona  
2 partes de ácido acético al 40 por ciento, apurando dentro  
de 1/2 hora a ebullición y se tinte hirviendo durante 3/4 de  
hora. Finalmente, se aclara la lana con agua fría, y se se-  
ca. La lana ha quedado teñida de tonos de un rojo burdeos  
sólidos al lavado, de buena solidez a la luz.

25. La misma coloración es obtenida al teñir de baño neu



206778 1

52

tro, es decir, sin adición de ácido acético al baño tintóreo.

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.

5.

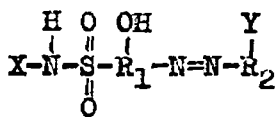
N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la <sup>petición de</sup> patente suiza nº 74.781, depositada el día 15 de diciembre de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

10.

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 de grupos carboxilo y que corresponden a la fórmula general

15.



en la cual significan

20.

Y un grupo amino, o un grupo oxi,

R<sub>1</sub>

un radical de benzol, enlazado en posición-o con respecto al grupo oxi con el grupo azo,

Y

el radical de un azocomponente, enlazado en posición vecina al grupo Y al grupo azo, y

R<sub>2</sub>

25.

X un radical arilo que contiene un substituyente de

206778



la fórmula  $-\text{SO}_2-\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{Z}_1 \\ \diagdown \text{Z}_2 \end{matrix}$ , en el cual significan

$\text{Z}_1$  y  $\text{Z}_2$  sendos átomos de hidrógeno, o un radical alquilo, o radical oxialquilo, conteniendo, a lo sumo, 6 átomos de carbono,

5.

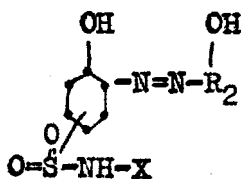
medios que ceden cobalto.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hace reaccionar medios que ceden cobalto, de tal modo que se van formando azocolorantes conteniendo cobalto que contienen en dos moléculas de monoazocolorante un átomo de cobalto en enlace complejo.

10.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se emplea monoazocolorantes libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, de la fórmula general

15.



en la cual significan

20.

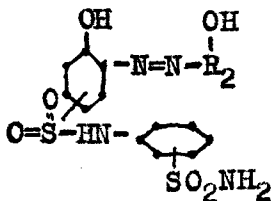
$\text{R}_2-\text{OH}$  el radical de un azocomponente enlazado en posición vecina al grupo oxi con el grupo azo, y

X un radical de benzol que contiene un substituyente de la fórmula  $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}$ , en la cual n significa un número entero por valor de, a lo sumo, 5.

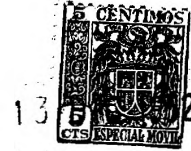
25.

4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se emplea monoazocolorantes libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, de la fórmula

30.



206778



en la cual  $R_2-OH$  simboliza el radical de un azocomponente que está libre de grupos de amida de ácido sulfónico, ~~y que está enlazado en~~ posición vecina al grupo oxi, con el grupo azo.

5. 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2ª a 4ª, caracterizado porque se lleva a cabo la metalización en medio alcalino.

6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2ª a 5ª, caracterizado porque se utiliza como medios que ceden cobalto, sales sencillas de cobalto bivalente.

10. 7ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes conteniendo cobalto.

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

15.

Madrid a 13 de diciembre de 1952.-

P.a.

JAIMES  
P. D.