



223 783

223 783

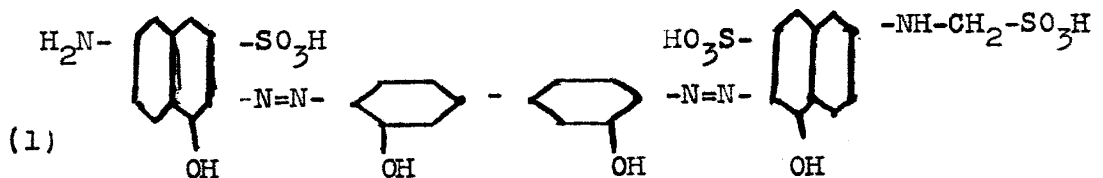
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE DIS- Y POLIAZOCOLORANTES Y DE SUS COMPUESTOS METÁLICOS COMPLEJOS", a favor de CIBA, Société Anonyme, de nacionalidad suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

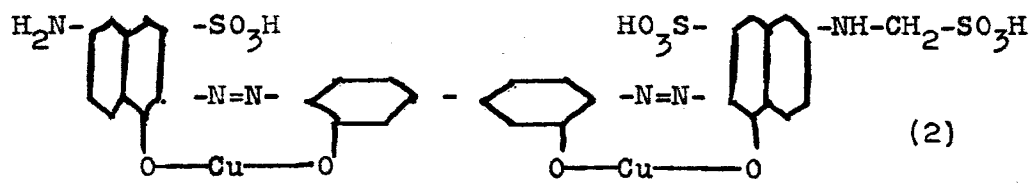
--- . ---

MEMORIA DESCRIPTIVA

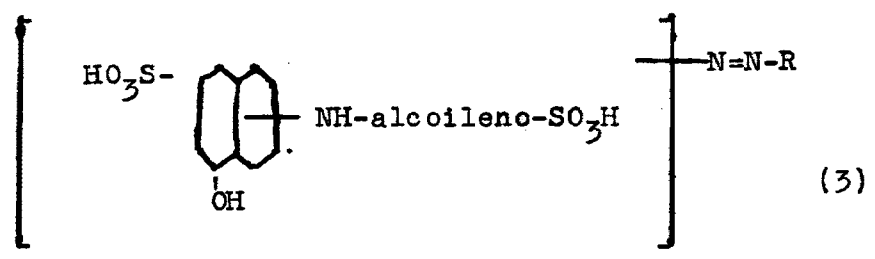
La presente solicitud se refiere a nuevos dis- y poliazocolorantes de la naturaleza del colorante que responde a la fórmula



o bien de sus compuestos metálicos complejos, por ejemplo compuestos de cobre complejos de la naturaleza de la fórmula



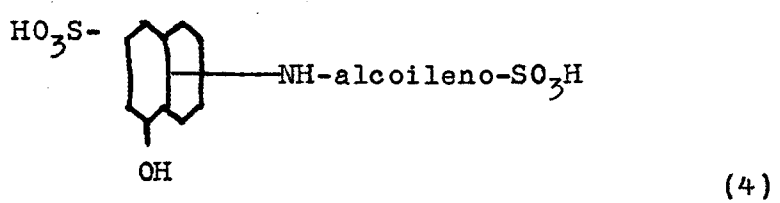
Estos colorantes corresponden a la fórmula general



en la cual el grupo $-NH\text{-alcoileno-SO}_3H$ se encuentra en una posición beta, en la que el grupo $-N=N-R$ está enlazado en una de las posiciones orto con respecto al grupo $-NH\text{-alcoileno-SO}_3H$ o al grupo $-OH-$, en la cual además $-N=N-R$ simboliza el radical de un diazocompuesto con un grupo que forma complejo, preferentemente en posición o con respecto al grupo diazo y, en la cual la molécula de colorante aun presenta a lo menos un grupo azo ulterior.

10. Tales colorantes pueden ser preparados según métodos conocidos, a cuyo efecto como diazocomponentes a lo menos una vez debe utilizarse un ácido 1-oxinaftalin-3-sulfónico que lleva en una posición beta del anillo que no contiene el grupo oxígeno, un grupo de ácido $-N\text{-alcoilensulfónico}$, y a cuyo efecto se tiene que utilizar a lo menos un diazo- o diazoazocompuesto que presenta un grupo que forma complejos.
- 15.

Los derivados de naftalina, a utilizar según la invención como azocomponentes, corresponden a la fórmula general:





223 783

- 1 S

- en la cual el grupo -NH-alcoilen-SO₃H se encuentra en una posición beta del anillo de naftalina. De particular ventaja son para el presente procedimiento aquellos derivados, en los cuales entre los grupos -NH- y -SO₃H se encuentra solamente un átomo de carbono del radical alcoileno y, particularmente, aquellos en los cuales el radical alcoileno consiste del todo solamente en un grupo CH₂. Tales derivados son facilísimamente obtenibles, partiendo de los respectivos ácidos aminooxinaftalinsulfónicos, mediante reacción del compuesto adicional de formaldehído con un bisulfito alcalino.
- 5.
- 10.
- Como diazocompuestos que eventualmente puede ya contener uno o varios grupos azo, y que en el caso mencionado en último lugar, por copulación con los azocomponentes, antes mencionados, dan directamente dis- o poliazocolorantes, han de utilizarse según el presente procedimiento aquéllos que ya presentan un grupo que forma complejos, por ejemplo una agrupación o-oxi-o-carboxi (grupo de ácido salicílico) y, preferentemente, aquellos que tienen en posición orto con respecto al grupo diazo que copula, un grupo apto para la formación de complejos, particularmente un grupo oxi, un grupo carboxilo, un grupo OCH₂COOH, o bien un grupo alcoxi, de preferencia, con un radical alcoílo de bajo peso molecular, que en caso deseado puede suministrar bajo disociación del radical alcoileno con la metalización, por ejemplo agrupaciones o,o'-dioxiazóicas en estado metalizado. Como ejemplo de tales diazocompuestos pueden entrar en consideración colorantes de cadena que son obtenidos por copulación de ácido aminosalicílico o ácido dehidrotiotoluidinsulfónico con un componente intermedio, por ejemplo cresidina o ácido antranílico, y diazotación ulterior del aminoazocolorante obtenido, además diazoazocompuestos a base
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

223 783 - 1 S



de tetrazobencidinas y 1 mol de ácido salicílico.

En conexión con la presente solicitud se muestran como particularmente valiosos los tetrazocompuestos de la serie de las bencidinas que presentan en posición 3 y 3' sendos grupos que forman complejos metálicos, por ejemplo un grupo carboxilo, un grupo OCH_2COOH , o particularmente un grupo metoxi, o un grupo hidroxilo. La preparación de disazocolorantes resulta -partiendo de tales tetrazocompuestos- particularmente sencillo, de modo que estos tetrazocompuestos pueden ser copulados con dos azocomponentes correspondiente a la fórmula (4), iguales o distintos, o bien asimismo con cualquier azocomponente que copula, de preferencia, en posición orto con respecto a un grupo hidroxilo, por ejemplo de la serie de las naftalinas, así como con un azocomponente de la fórmula anterior (4).

5.

10.

15.

20.

25.

Los dis- y poliazocolorantes, obtenidos en el sentido anterior, pueden ser transpuestos de modo usual, sobre la fibra, en el baño tintóreo o, particularmente, en substancia, a los correspondientes complejos metálicos, por ejemplo complejos de cromo, de níquel, y particularmente de cobre. Al efecto es conveniente, en el caso del empleo de un o-alcoxidiazocompuesto, aplicar tales procedimientos que conduzcan bajo disociación del grupo alcoilo del diazocomponente, a agrupaciones o,o'-dioxiazóicas, por ejemplo mediante calentamiento prolongado con soluciones de sales de cobre amoniacaes, o bien bajo empleo del procedimiento según el cual el calentamiento con complejos de cobre tiene lugar en metanolamina.

30.

En algunos casos, por ejemplo con el empleo de tetrazocompuestos de 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenilo, es conveniente adicionar a la mezcla de copulación un medio que cede metal, particularmente que cede cobre.



223 783¹ S

- Según una modificación del presente procedimiento, también pueden ser obtenidos los mismos colorantes, tratando colorantes que presentan, en vez de un grupo -NH-alcoilen-SO₃H, un grupo amino, con tales medios que causen la transformación del grupo amino en un grupo de ácido -N-alcoilensulfónico. Como tales medios entran en consideración por ejemplo ácido beta-cloroetansulfónico, pero particularmente los compuestos adicionales de aldehidos ya mencionados antes, particularmente formaldehido, con bisulfitos.
- 5.
10. Los presentes colorantes, o respectivamente sus compuestos metálicos, particularmente compuestos de cobre complejos, son apropiados para teñir los materiales más diversos, por ejemplo fibras animales como lana y cuero, pero particularmente para el teñido y estampado de materias fibrosas a base de celulosa natural o regenerada, como algodón, lino, seda artificial y lana celulósica a base de celulosa regenerada. Se obtiene con ellos tintes directos en general sólidos, particularmente sólidos a la luz, que pueden ser sometidos, eventualmente, aún a un tratamiento posterior y que pueden ser aún ulteriormente mejorados en sus solideces. Como tratamiento posterior entra en cuenta un tratamiento de inarrugabilidad con resinas de urea-formaldehido, igualmente un tratamiento con productos de condensación de formaldehido y dicianidina, y productos similares.
- 15.
- 20.
25. En los siguientes ejemplos, en tanto que no se observe otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.
- E J E M P L O 1.
30. 21.6 partes de 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenilo son tetrazotadas del modo usual. El tetrazocompuesto neutralizado y filtrado es incorporado a 5 - 10° en una mezcla de 66.6 partes de ácido 2-(sulfometilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 80



223 783

partes de carbonato sodico anhidro, 100 partes de piridina y 800 partes de agua. Se adiciona aún 50 partes de sulfato de cobre en 200 partes de amoníaco concentrado. Al cabo de unas cuantas horas ha quedado terminada la copulación y el compuesto de cobre del disazocolorante es filtrado. Seguidamente, la piridina utilizada puede ser regenerada de modo conocido.

5. El colorante seco es un polvo oscuro que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, dando color verde azulado.

10. Tíñe algodón y celulosa regenerada en tonos azules puros de muy buena solidez a luz y lavado.

Se llega al mismo colorante, si se transforma el disazocolorante a base de 21.6 partes de 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado y 47,8 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, con formaldehido y bisulfito sódico, en el ácido omega-metansulfónico, produciendo seguidamente el compuesto de cobre.

15. Un colorante que tíñe algodón y celulosa regenerada en tonos grises, es obtenido según las indicaciones del primer párrafo, si se elige como componente de copulación ácido 2-(sulfometilamino)-8-oxinaftalin-6-sulfónico.

E J E M P L O 2.

21.6 partes de 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenilo son tetrazotadas del modo usual, y el tetrazocompuesto, neutralizado y filtrado, es incorporado a 10 - 15° en una suspensión de 66.6 partes de ácido 2-(sulfometilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 29.6 partes de hidróxido cálcico, 60 partes de piridina y 800 partes de agua. Después de terminada la reacción, se destila la piridina y se mezcla la mezcla de copulación remanente con una solución de 35 partes de carbonato sódico anhidro

223 783

- 1



en 350 partes de agua, se filtra del carbonato cálcico y se metaliza el colorante por adición de 50 partes de sulfato de cobre en 200 partes de amoníaco concentrado. Al cabo de una agitación durante una hora a 40°, el compuesto de cobre del disazocolorante es precipitado mediante sal y filtrado.

5.

El colorante secado tiene las propiedades descritas en el ejemplo 1.

E J E M P L O 3.

24.4 partes de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo son disueltas en 300 partes de agua con 25 partes de ácido clorhídrico al 30%. Después de la adición de ulteriores 25 partes de ácido clorhídrico, es tetrazotado a 2 - 5° con 14 partes de nitrito sódico. La solución clara del tetrazocompuesto es incorporada a 0 - 5° a la solución de 66,6 partes de ácido 2-(sulfometilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico y 80 partes de carbonato sódico en 300 partes de agua. Al cabo de 15 - 20 minutos ha terminado la reacción. Entonces se hace subir la temperatura a 70° por calentamiento y se filtra el colorante.

10.

15.

La pasta de colorante así obtenida, es diluída con 700 partes de agua, calentada a 80° y mezclada con una solución de 50 partes de sulfato de cobre en 200 partes de amoníaco concentrado. Al cabo de 10 horas de agitación a 80 = 85°, ha terminado la metalización y el nuevo colorante es precipitado mediante sal y filtrado. Presenta las mismas propiedades que los colorantes preparados según los ejemplos 1 y 2.

20.

25.

E J E M P L O 4.

21.6 partes de 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenilo son tetrazotados de modo usual, y el tetrazocompuesto, neutralizado y filtrado, es incorporado a 0 - 5° en la mezcla de 23.9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 40 partes de

30.



223 783

carbonato sódico, 120 partes de piridina y 800 partes de agua. Se agita durante la noche y al siguiente día el diazoazocompuesto es filtrado y la pasta obtenida es copulada con una solución de 33.3 partes de ácido 2-(sulfometilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, 60 partes de carbonato sódico, 120 partes de piridina, 50 partes de sulfato de cobre, 69 partes de amoníaco concentrado, en 600 partes de agua. Al cabo de varias horas de agitación a temperatura ambiente queda terminada la copulación y el nuevo colorante es filtrado. El colorante secado que contiene cobre, es un polvo oscuro que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, dando un color verde azulado. Tíñe algodón y celulosa regenerada en tonos azules de muy buena solidez a luz y lavado.

E J E M P L O 5.

15. Si en el ejemplo 4 se substituye el ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico por ácido 2-oxinaftalin-3,6-disulfónico, entonces se obtiene un colorante similar que tíñe algodón y celulosa regenerada en tonos azules que tiran a rojo, de muy buena solidez a luz y lavado.
20. La invención en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas 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, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por
25. quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

223 783



N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 9847 del 2 de Septiembre de 1.954.

5. 1. Procedimiento para la preparación de dis- y poliazocolorantes empleando ácidos 1-oxinaftalin-3-sulfónicos que presentan como azocomponente en una posición beta del anillo que no contiene el grupo oxi, un grupo de ácido -N-alcoilensulfónico, particularmente un grupo de ácido N-metilen-sulfónico, caracterizado porque se copula como a lo menos un diazo- o diazoazocompuesto, uno que presente un grupo que forme complejos, preferentemente en posición orto con respecto al grupo diazo y porque se hace reaccionar, eventualmente, con los colorantes obtenidos, medios que desprenden metal.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata dis- o poliazocolorantes, o bien sus compuestos metálicos, que son obtenibles a base de un ácido 1-oxinaftalin-3-sulfónico como azocomponente con un grupo amino en una posición beta del anillo que no contiene el grupo oxi y a base de a lo menos un diazo- o diazoazocompuesto que presenta un grupo que forma complejos, preferentemente en posición orto con respecto al grupo diazo, con tales medios que causan la transformación del grupo amino en un grupo de ácido N-alcoilensulfónico, de preferencia con compuestos adicionales a base de aldehído-bisulfito, y porque se hace reaccionar eventualmente medios que desprenden metal, con los colorantes obtenidos.
- 15.
- 20.
- 25.

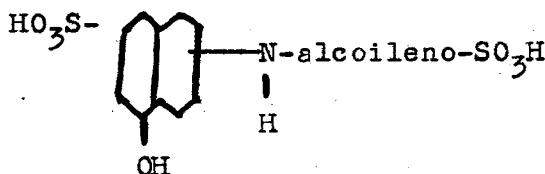
223 783-1 SEP 1956



3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se copula ácidos 1-oxinaftalin-3-sulfónicos que presentan en posición 6 un grupo de ácido N-alcoilensulfónico, particularmente un grupo de ácido -N-metilensulfónico.

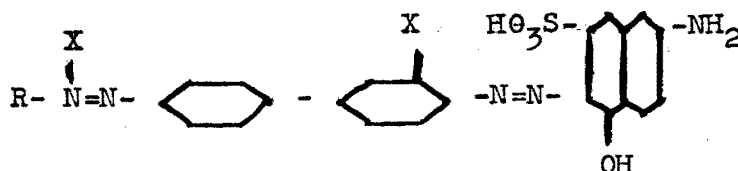
5. 4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se parte de colorantes que son obtenibles a base de ácidos 1-oxi-6-aminonaftalin-3-sulfónicos.

10. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque se copula bilateralmente un 4,4'-diaminodifenilo tetrazotado, que presenta en posición 3- y 3'-, sendos grupos que forman complejos, con azocomponentes, de los cuales a lo menos uno corresponde a la fórmula



15. en la cual el radical alcoileno situado entre el átomo de nitrógeno y el grupo de ácido sulfónico, presenta, preferentemente, sólo un átomo de carbono, y porque se hace reaccionar con los colorantes obtenidos, medios que desprenden cobre.

20. 6. Procedimiento según una de las reivindicación 2 y 4, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes de fórmula general



o bien con los compuestos de cobre complejos obtenibles a base de los mismos, tales medios que causan la transformación del grupo amino en un grupo de ácido -N-alcoilensulfónico, de pre-

223 783



ferencia, con compuestos adicionales de bisulfito - formaldehido y porque se hace reaccionar eventualmente con los colorantes así obtenidos medios que desprenden cobre.

5. 7. Procedimiento para la preparación de dis- y poliazocolorantes y de sus compuestos metálicos complejos.

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 1º de Septiembre de 1.955

CIBA, Sociéte Anónyme

p.a.

JAIME ISERN

p. p.