



226587

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISAZOCOLORANTES QUE CONTIENEN COBRE", a favor de CIBA Société Anonyme, de nacionalidad suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

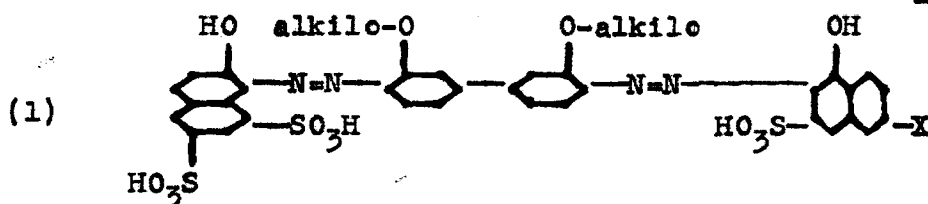
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de disazocolorantes que contienen cobre.

Se ha encontrado que se puede preparar valiosos disazocolorantes que contienen cobre, si se hace reaccionar medios que ceden cobre, con disazocolorantes que contienen como grupos de poder hidrodisolvente sólo los tres grupos de ácido sulfónico indicados en la siguiente fórmula y que corresponden, como ácidos, libres a la fórmula general

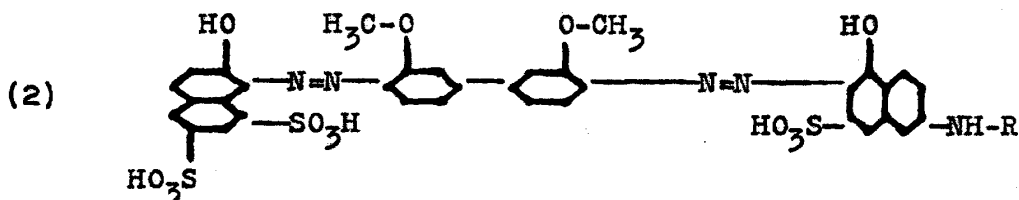
5.



en la cual X significa un grupo amino, bajo tales condiciones que tiene lugar la disociación de los grupos -O-alkilo bajo formación de los complejos de cobre o, o'-dioxiazóicos.

- Los disazocolorantes que en el presente procedimiento sirven como materias de partida pueden ser obtenidos, por ejemplo copulando un 3,3'-dialcoxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado, particularmente dianisidina, en cualquier orden, por una parte con un ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico exento de ulteriores grupos de poder hidrodisolvente y, por la otra con ácido 2-oxinaftalin-6,8-disulfónico. El grupo amino del ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico puede estar substituído o no, o presentar como substituyente, por ejemplo un radical benceno exento de grupos de poder hidrodisolvente, o un grupo acilo alifático exento de grupos de poder hidrodisolvente, preferentemente de peso molecular bajo, por ejemplo un radical acetilo, o un radical acilo aromático.

Según el presente procedimiento se obtiene colorantes particularmente valiosos empleando materias de partida de fórmula general



20. en la cual R significa un radical benceno o benzóilo, exento de grupos de poder hidrodisolvente.



226587

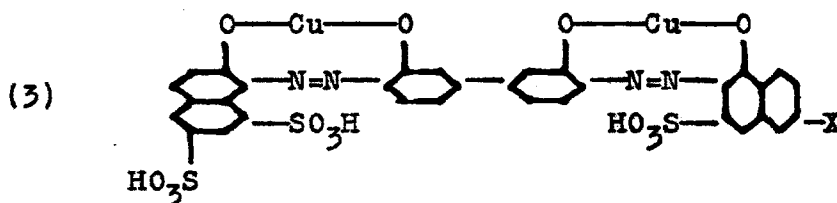
- Tanto el radical benceno como asimismo el radical benzóilo, pueden presentar substituyentes sencillos, por ejemplo radicales alkilo o alcoxi de bajo peso molecular, o átomos de halógeno. A continuación se indica unos cuantos derivados del ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico que, transpuestos de la manera indicada con los demás componentes, conducen a materias de partida que dan valiosos colorantes en la cuprificación:
5. Acido 2-fenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
 10. ácido 2-(p-tolil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
ácido 2-(p-clorofenil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
ácido 2-(p-metoxifenil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
ácido 2-benzoilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
ácido 2-(p-clorobenzoil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
 15. ácido 2-(2',4'-diclorobenzoil)-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico.
- El tratamiento según el procedimiento de los disazocolorantes de fórmula (1), o bien (2), con medios que ceden cobre, tiene lugar de modo que se originan los correspondientes complejos de cobre o, o'-dioxiazocicos con disociación de los grupos alcoxi, particularmente de los grupos metoxi contenidos en el diaminodifenilcomponente. Los métodos que conducen a una cuprificación desalkiladora de esta naturaleza, son generalmente conocidos. En muchos casos se ha probado particularmente el procedimiento según el cual la cuprificación se lleva a cabo cerca de 100°C durante una o varias horas, en medio acuoso y en presencia o ausencia de amoníaco en exceso, empleando complejos de cobre tetrammínicos. En algunos casos es particularmente ventajoso el procedimiento de la patente española nº 180.124, según el cual se opera en presencia de oxialkilaminas, particularmente etanolamina, o bien de los
- 20.
 - 25.
 - 30.



226587⁹

complejos de cobre que de ella se derivan.

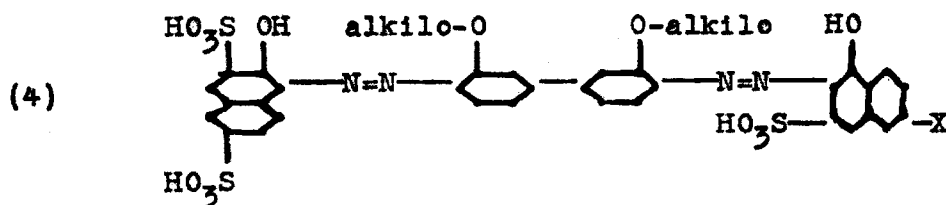
Los colorantes obtenidos presentan complejos de cobre o, o'-dioxiazóicos y corresponden a la fórmula general



5. en la cual X tiene el significado indicado. Esta fórmula reproduce indudablemente las cantidades estequiométricas de cobre correctas y la posición correcta de los átomos de cobre en el complejo; por otra parte la distribución de las valencias principales y secundarias en el enlace complejo del cobre, hasta el presente no ha quedado inequívocamente establecida.

10.

Algunos complejos de cobre que son obtenidos a base de los disazocolorantes de fórmula



15. en la cual X tiene la significación indicada al principio, presentan la desventaja de flocularse en los baños tintóreos concentrados, así como la de una mala distribución sobre las fibras celulósicas naturales y regeneradas. Sorprendentemente, los colorantes obtenibles según el procedimiento no presentan este inconveniente. También las mezclas de colorantes que consisten a lo menos en la mitad de colorantes de fórmula

20. (3) y a lo sumo en la mitad de los complejos de cobre obtenibles por cuprificación desalkiladora de los disazocolorantes



226587⁹ F

de fórmula (4), no presentan fenómenos de floculación y presentan buena distribución sobre las fibras celulósicas. Se puede obtener mezclas de esta naturaleza por cuprificación desalkiladora de una mezcla que contiene los colorantes (2) y

5. (4) en la proporción indicada, o mezclando los colorantes terminados que contienen metal, en la proporción indicada, o llevando a cabo, ya en la preparación de los colorantes de partida, la copulación con una mezcla de ácido 2-oxinaftalín-6,8- y -3,6-disulfónico.

10. Los disazocolorantes que contienen cobre, según la presente invención, pueden ser utilizados para el teñido y la estampación de los materiales más variados, pero particularmente de fibras a base de celulosa natural y regenerada. Con ellos se obtienen tonos de azul marino de muy buena solidez a
15. la luz y que resisten, asimismo, a un tratamiento usual de solidez al arrugamiento, por ejemplo mediante resinas artificiales de urea-formaldehído. Estos colorantes también resultan bien apropiados para el procedimiento para teñir tejidos que contienen celulosa según el método continuo, según el cual
20. los tejidos son tratados en toda la superficie con mezclas que contienen agua, de reacción alcalina hasta neutra, las cuales contienen compuestos de níquel, o preferentemente de cobre, complejos de azocolorantes directos, así como aminas que presentan a lo menos dos grupos amino separados de grupos
25. oxo por dos átomos de carbono, fijando los colorantes sobre los tejidos, así tratados, en medio no acuoso.

En los siguientes ejemplos, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están

30. indicadas en grados Celsius.



226587⁹

E J E M P L O 1.

- 73 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo son tetrazotadas en una solución de 185 partes de ácido clorhídrico al 30% en 1000 partes de agua por adición de 41.6 partes de nitrito sódico. La solución así obtenida, es vertida durante 10 minutos, a una temperatura de aproximadamente 6°, en una solución ajustada a un pH de 7-8 por adición de carbonato sódico, de 52 partes de ácido 2-oxinaftalin-6,8-disulfónico y 40 partes de ácido 2-oxinaftalin-3,6-disulfónico en 1000 partes de agua. Por adición de más carbonato sódico entonces se ajusta el pH a 9-10. Al cabo de media hora, la suspensión del monoazocolorante es vertida a 10° en una solución que presenta reacción alcalina frente al papel amarillo brillante, de 108 partes de ácido 2-benzoilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico en aproximadamente 1500 partes de agua. Seguidamente se deja afluir a gotas dentro de 2 horas 100 partes de amoníaco al 24%. Después de agitar durante cuatro horas a 10-12°, la copulación ha quedado terminada. Para transformar el disazocolorante en el compuesto complejo de cobre se adiciona a la mezcla reaccional 300 partes de amoníaco acuoso al 24%, 150 partes de sulfato de cobre y 90 partes de monoetanolamina y se calienta durante 12 horas a 85-90°. El complejo de cobre azul oscuro es precipitado mediante sal. Tíñe algodón y celulosa regenerada en tonos de un azul marino que tira a rojo, de excelente solidez a la luz.

E J E M P L O 2.

- 73 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo son tetrazotadas a 0-4° en una solución de 185 partes de ácido clorhídrico al 30% en 1000 partes de agua, por adición de 41.6 partes de nitrito sódico. La solución así obtenida es



226587

- vertida en el transcurso de 10 minutos a una temperatura de aproximadamente 6° en una solución graduada a un pH de 7-8 por adición de carbonato sódico, de 91 partes de ácido 2-oxinaftalin-6,8-disulfónico en 1000 partes de agua. Por adición
5. de más carbonato sódico se ajusta a un pH de 9-10. Al cabo de media hora, la suspensión del monoazocolorante es vertida en una solución que presenta reacción alcalina frente a papel amarillo brillante, de 104 partes de ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico en aproximadamente 1500 partes de
10. agua. Durante 2 horas se deja afluir a gotas aun 100 partes de amoníaco al 24% y agita durante 4 horas a 10-12°. La transformación del compuesto de cobre en el disazocolorante puede efectuarse según el ejemplo 1. El colorante precipitado mediante sal y filtrado, tiñe algodón y celulosa regenerada en
15. intensos tonos de azul marino de muy buena solidez a la luz.

E J E M P L O 3.

- En un baño tintóreo que contiene 1.5 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1, así como 1 parte de carbonato sódico anhidro en 3000 partes de agua, se introduce a
20. 40° 100 partes de algodón, se tiñe durante media hora, haciendo subir simultáneamente la temperatura a 90°, se adiciona 40 partes de sulfato sódico cristalizado y se tiñe ulteriormente durante media hora a 90-95°. Seguidamente el algodón es enjuagado y acabado del modo usual. Queda teñido en sólidos
25. tonos de un azul marino que tira a rojo.

- 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
30. a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por



-9

226587

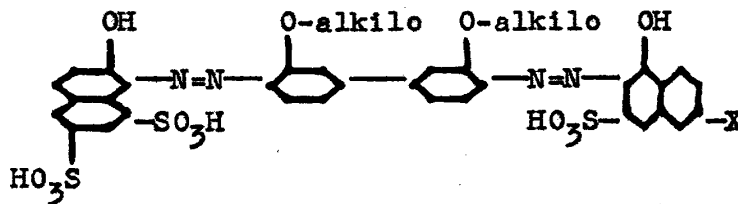
quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 15861 del 10 de Febrero de 1955.

5.

1. Procedimiento para la preparación de disazocolorantes que contienen cobre, caracterizado porque se hace reaccionar medios que ceden cobre, con disazocolorantes que, como ácidos libres, corresponden a la fórmula general



10.

en la cual X significa un grupo amino, y que presentan, como grupos de poder hidrodisolvente, sólo los tres grupos de ácido sulfónico, indicados en la fórmula anterior, bajo tales condiciones que se produce la disociación de los grupos -O-alkilo con formación de los complejos de cobre o, o'-dioxi-azoicos.

15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar materias de partida que, como grupos -O-alkilo, presentan grupos metoxi.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones

20.

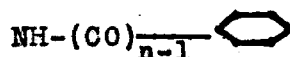
1 y 2, caracterizado porque se hace reaccionar materias de partida que corresponden a la fórmula general anterior, en la



226587

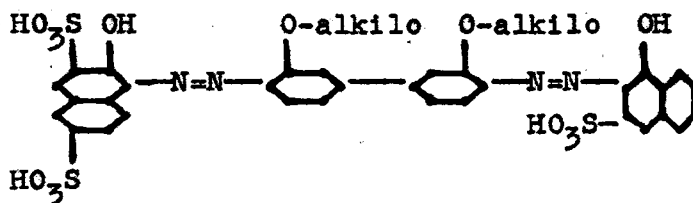
cual X significa un radical fenilamino o benzoilamino exento de grupos de poder hidrodisolvente.

- 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se hace reaccionar tales materias de partida correspondientes a la fórmula indicada, en la cual X significa el radical de fórmula



en la cual n significa un número entero por valor de a lo sumo 2.

- 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se hace reaccionar como materia de partida una mezcla que contiene, a lo menos la mitad de un disazocolorante que responde a la fórmula indicada, y a lo sumo la mitad de un disazocolorante de fórmula



en la cual X tiene la significación indicada.

- 6. Procedimiento para la preparación de disazocolorantes que contienen cobre.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de Febrero de 1956.

CIBA Societé Anonyme

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES
P. P.

tr:jpt
o/mp.