

226876

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE MONOAZOCOLORANTES METALIZABLES Y DE SUS COMPUESTOS COMPLEJOS DE METALES PESADOS", a favor de J.R. GEIGY, A.G., de nacionalidad suiza, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a monoazocolorantes metalizables, a sus compuestos complejos de metal pesado, a procedimientos para su preparación, y a su empleo para el teñido sólido de material natural y artificial, particularmente el teñido de materiales de polipéptidos naturales y artificiales.

10. Se ha encontrado que se obtiene monoazocolorantes metalizables valiosos, si se copula un compuesto de bencendiazonio que contiene en posición orto con respecto al grupo diazo un grupo hidroxilo o un substituyente que puede ser transforma-

226 876

22



5. do en un grupo hidroxilo y que, por lo demás, puede estar aún alteriormente substituído, por ejemplo con halógeno, un grupo alkilo, acilamino, de ácido sulfónico, alkilsulfonilo, sulfonamida, y preferentemente, nitro, con un 4-metil-1-oxibencencom-puesto que está substituído en las posiciones 2 y 5 por un grupo acilamino y un grupo metilo.

10. Los nuevos monoazocolorantes dan, en forma de sus complejos de metal pesado, coloraciones sólidas pardorrojizas, pardas hasta violeta parduscas, sobre fibras de polipéptidos naturales o sintéticas, a cuyo efecto se puede llevar a cabo la metalización durante o después de la tintura, por ejemplo según el método de cromado en baño único, o según el método de cromado posterior y, a menudo, más ventajosamente, en substancia antes del teñido. Para teñir fibras de polipéptidos naturales o sintéticas, como lana, seda, fibras de superpoliamidas y de superpoliuretanos de baño ligeramente alcalino, neutro hasta débilmente ácido, en tonos sólidos pardorrojizos, pardos hasta violeta parduscos, resultan particularmente apropiados aquellos compuestos de cromo y de cobalto complejos que con-
15. tienen dos moléculas de colorante no sulfonados en enlace con un átomo de metal pesado. Se los utiliza convenientemente, en forma de sus sales alcalinas, por ejemplo en forma de las sales de litio, de sodio, de potasio, o de amonio, en presencia de mojantes y dispersantes anionactivos en baño neutro hasta
20. ligeramente ácido.
25.

30. Para la preparación de monoazocolorantes, según la invención, se prestan por ejemplo los siguientes diazocomponentes: 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno, 4-nitro-6-metil-2-amino-1-oxibenceno, 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno, dimetil- o dietilamida de ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico,

22
226 876



- 4-nitro-6-metilsulfonil- o 4-nitro-6-etilsulfonil- o 4-nitro-6-butilsulfonil-2-amino-1-oxibenceno, 4-nitro-6-carbetoxi-amino-2-amino-1-oxibenceno, 6-nitro-4-metil-2-amino-1-oxibenceno, 6-nitro-4-butyl-terciario-2-amino-1-oxibenceno, 6-nitro-4-acetilamino-2-oxibenceno, 4-nitro-2-amino-1-metoxibenceno, 6-nitro-4-cloro-2-amino-1-oxibenceno, 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno, 5-nitro-4-cloro-2-amino-1-oxibenceno, 5-nitro-4-metil-2-amino-1-oxibenceno, 4-cloro-2-amino-1-oxibenceno, 4,6-dicloro-2-amino-1-oxibenceno, ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico, ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico, ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico, 6-cloro-4-metilsulfonil-2-amino-1-oxibenceno.

- Particularmente valiosos son los monoazocolorantes según la invención a base de un 4-nitro-2-amino-1-oxibencen compuesto que aún está substituído eventualmente sólo en posición 6 por halógeno, un grupo alkilo, un grupo acilamino, un grupo alkilsulfonilo, un grupo de sulfonamida, o un grupo de ácido sulfónico.

- Los componentes de copulación de 4-metil-1-oxibenceno utilizables según la invención que están substituídos en posición 2 y 5 por un grupo metilo y un grupo acilamino, a cuyo efecto uno de estos dos grupos ocupa la posición orto y el otro la posición meta con respecto al grupo hidroxilo, son nuevos. Se les obtiene fácilmente, ya sea por copulación de 3,4-dimetil-1-oxibenceno con un compuesto arildiazónico, reducción del monoazocolorante bajo aislamiento del 1-oxi-3,4-dimetil-6-aminobenceno y acilación del mismo, o bien por mononitración de 2,4-dimetil-1-aminobenceno en ácido sulfúrico concentrado en el 1-amino-2,4-dimetil-5-nitrobenceno, diazotación del grupo amino bajo conversión por cocción del grupo de diazonio en el grupo hidroxilo, reducción del grupo nitro en el grupo amino, y acila-



22

220376

ción del mismo.

5. Como radicales acilo del grupo acilamino del azocomponente entran en consideración, preferentemente, radicales de ácidos grasos inferiores, por ejemplo, los radicales acetilo, propionilo, cloroacetilo, metoxiacetilo, beta-bromopropionilo, además radicales de ácidos alkilsulfónicos inferiores, por ejemplo los radicales metilsulfonilo, clorometilsulfonilo, etilsulfonilo, así como radicales de los monoésteres carbónicos con alcoholes inferiores, por ejemplo los radicales carbometoxi, carboetoxi, carbometoxietoxi, carbetoxietoxi. Los azocomponentes que se pueden emplear según la invención, presentan una aptitud para la copulación relativamente buena, de manera que el rendimiento de la copulación azoica, las más de las veces es técnicamente satisfactorio hasta muy bueno. La copulación azoica es llevada a cabo en medio alcalino, a menudo ventajosamente en presencia de óxido de magnesio, hidróxido de calcio y/o de bases de nitrógeno terciarias hidrosolubles, como piridina, trietilamina, metil o etildietanolamina, trietanolina.
- 10.
- 15.
20. La metalización de los monoazocolorantes según la invención en substancia por tratamiento con medios que ceden cromo o cobalto, es llevada a cabo convenientemente en solución o bien suspensión acuosas, en caliente, en vaso abierto, o bajo presión a cuyo efecto para el cromado son utilizados a menudo, ventajosamente salicilatocromiatos alcalinos y para el cobaltado sales de cobalto a reacción alcalina del medio. La metalización de o-alcoxi-azocolorantes no sulfonados bajo substitución del grupo alcoxi por el grupo hidroxilo es llevada a cabo convenientemente en solución orgánica, a temperaturas más altas
- 25.
30. por ejemplo a 120 - 160°C en formamida o etilenglicol con sales



225876

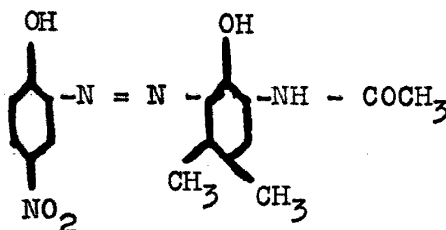
crómicas. En el procedimiento según la invención se puede someter a la metalización monoazocolorantes homogéneos según la invención o sus mezclas entre ellos, o con otros o,o'-dioxi- o bien o-carboxi-o'-oxiazocolorantes no sulfonados.

- 5. Las sales alcalinas de los compuestos complejos de cromo y de cobalto según la invención, particularmente valiosos que consisten en dos moléculas de colorante no sulfonadas y un átomo de metal pesado, las más de las veces en presencia de mojantes y dispersantes anionactivos son claramente y bastante bien solubles en agua caliente para poder ser utilizadas en la tintura de baño neutro hasta ligeramente ácido. Tienen a las fibras de lana y de superpoliamidas o bien -uretanos, según composición y metal pesado en enlace complejo, en tonos de un violeta pardusco, pardo subido hasta rojo pardusco, que se distinguen por una buena hasta muy buena solidez a la luz.
- 10.
- 15.

Los siguientes ejemplos sirven para la ilustración más detenida del objeto de la invención, sin limitarlo. En ellos, si no se observa otra cosa, las partes significan partes en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

- 20. Donde se menciona expresamente partes en volumen, éstas están en la misma proporción con respecto a las partes en peso, como el litro al kilogramo.

EJEMPLO 1.



Complejo de cromo



220376

- 15.4 partes de 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno son diazotadas del modo usual. El ácido en exceso es neutralizado con bicarbonato sódico, y la dispersión de diazóxido amarillo es vertida en una solución enfriada a 5°, de 18.8 partes de 2-acetilamino-4,5-dimetil-1-oxibenceno, 150 partes de agua, 4.2 partes de hidróxido sódico y 12 partes de carbonato sódico anhidro. Se adiciona aún tanta piridina que se forma una solución al 20% y se agita a 0-5° hasta la terminación de la formación de colorante. La mezcla de copulación entonces es mezclada hasta reacción ácida al congo con ácido clorhídrico y el colorante segregado es filtrado. Es dispersado para la purificación en agua caliente y transformado con carbonato sódico en la sal sódica. Por adición de cloruro sódico ésta es precipitada totalmente y filtrada. Tíñe a la lana según el método de cromado en un solo baño, en tonos pardos sólidos.
- 5.
- 10.
- 15.

- El colorante húmedo es dispersado en 600 partes de agua caliente y calentado con 120 partes de una solución de cromosalicilato sódico, correspondiente a 3.1 partes de cromo, durante el tiempo necesario, bajo enfriamiento de reflujo, para que haya desaparecido todo colorante de partida. El colorante que contiene cromo es segregado totalmente por adición de cloruro sódico y filtrado. Es soluble en agua caliente y tíñe a la lana, de baño neutro hasta débilmente ácido en muy sólidos tonos pardos.
- 20.

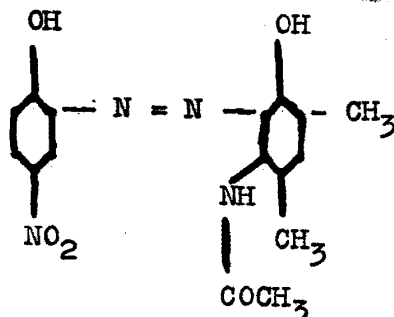
- Se obtiene colorantes similares, si en lugar de 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno se utiliza 18.9 partes de 6-cloro-4-nitro-2-amino-1-oxibenceno, o 16.8 partes de 6-metil-4-nitro-2-amino-1-oxibenceno.
- 25.



22

226876

EJEMPLO 2.



Complejo de cromo

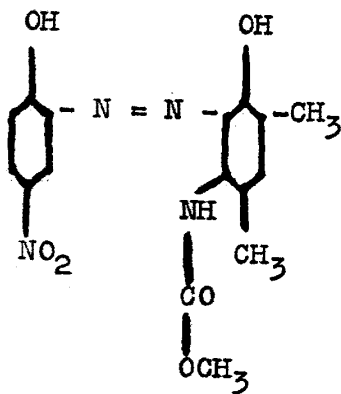
5. 15.4 partes de 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno son diazotadas del modo usual. La suspensión del diazóxido neutralizada con bicarbonato sódico es vertida en una solución de 18.8 partes de 5-acetilamino-2,4-dimetil-1-oxibenceno, 4.2 partes de hidróxido sódico y 12 partes de carbonato sódico anhidro en 150 partes de agua. Después de la adición de tanta piridina que se forma una solución al 30%, es agitado a 0-5° hasta la terminación de la formación de colorante. Se acidifica con ácido clorhídrico hasta reacción ácida al congo, se filtra el colorante segregado, purificándolo por transformación en la sal sódica. 10. Tíñe a la lana, según el método de cromado en baño único, en tonos pardos sólidos.

15. El colorante húmedo es calentado en 600 partes de agua caliente con 120 partes de una solución de cromosalicilato sódico, correspondiente a 3.1 partes de cromo, bajo enfriamiento de reflujo hasta la terminación de la reacción de metalización. El colorante que contiene cromo es segregado completamente por adición de cl-oruro sódico y filtrado. Es soluble en agua caliente y tíñe a la lana, de baño ligeramente ácido, en sólidos 20. tonos pardos.



EJEMPLO 3.

226876



Complejo de cobalto

5. 38.2 partes de sal sódica del colorante exento de metal obtenible conforme a los datos del ejemplo 2, a base de 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno diazotado y 20.5 partes de 5-carbometoxiamino-2,4-dimetil-1-oxibenceno, son dispersadas en 600 partes de agua y calentadas durante 1 hora a 80 - 90°, con 60 partes de una solución de acetato de cobalto, correspondiente a 3.54 partes de cobalto. La mezcla de metalización seguidamente es alcalinizada a la fenolftaleína mediante carbonato sódico y el colorante es totalmente segregado después de una agitación

10. durante 2 horas a 80 - 90° con cloruro sódico, y filtrado. Es soluble en agua caliente y tinte a la lana, de baño ligeramente ácido, en tonos de un pardo rojizo de excelente solidez a la luz.

15. La siguiente T A B L A contiene ulteriores ejemplos de monoazocolorantes que contienen metal pesado, según la invención, que están preparados según los métodos descritos en los anteriores ejemplos 1 a 3.



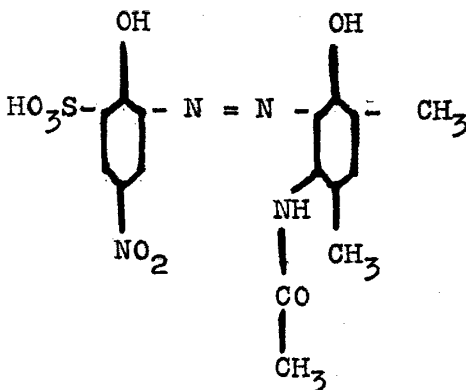
22

226876

No.	Diazocomponente	Azocomponente	Me	Tono de color sobre lana
1	4-nitro-2-amino-1-oxibenceno	2-carbometoxiamino-4,5-dimetil-1-oxibenceno	Cr	pardo
2	id.	2-acetilamino-4,5-dimetil-1-oxibenceno	Co	pardo
3	id.	5-propionilamino-2,4-dimetil-1-oxibenceno	Co	pardo rojizo
4	4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno	5-acetilamino-2,4-dimetil-1-oxibenceno	Cr	pardo
5	4-nitro-6-metil-2-amino-1-oxibenceno	id.	Cr	pardo
6	6-nitro-4-cloro-2-amino-1-oxibenceno	5-acetilamino-2,4-dimetil-1-oxibenceno	Cr	violeta pardusco
7	4-cloro-2-amino-1-oxibenceno	id.	Cr	id.
8	id.	5-carbometoxiamino-2,4-dimetil-1-oxibenceno	Co	violeta pardo rojizo
9	5-nitro-2-amino-1-oxibenceno	5-acetilamino-2,4-dimetil-1-oxibenceno	Cr	violeta grisáceo

EJEMPLO 4.

226876



- 23.4 partes de ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico son suspendidas bajo adición de 15 partes de ácido clorhídrico al 30% en 200 partes de agua, y diazotadas a 0-5° con 16.6 partes en volumen de una solución de nitrito sódico al 33.3%. La clara solución diazoica es neutralizada con bicarbonato sódico y vertida a 0-5° en una solución de 18.8 partes de 5-acetilamino-2,4-dimetil-1-oxibenceno, 4,2 partes de hidróxido sódico, y 12 partes de carbonato sódico anhidro en 150 partes de agua. Se adiciona 100 partes en volumen de piridina y se agita a 0-5° hasta la terminación de la formación de colorante. Se acidifica seguidamente con ácido clorhídrico hasta la reacción ácida al congo, se filtra el colorante segregado, disolviéndolo en agua caliente por adición de carbonato sódico. La sal sódica del colorante es segregada con cloruro sódico, filtrada y secada. Es un polvo pardo oscuro que se utiliza para el teñido de lana, por ejemplo de la siguiente manera:

- En un baño tintóreo que contiene 1.5 partes del colorante, 10 partes de sal de Glauber, y 3 partes de ácido acético al 40% en 3000 partes de agua, se introduce a 40-50° 100 partes de lana, se apura a ebullición y se hierve durante 1/2



226876

hora bajo adición de 1 parte de ácido sulfúrico. Seguidamente se adiciona 0.8 parte de cromato potásico y se sigue aún hirviendo durante 40 minutos. Se obtiene una coloración parda muy sólida.

5. Se obtiene un colorante de muy similares propiedades si se utiliza en el ejemplo anterior como componente de copulación 18.8 partes de 2-acetilamino-4,5-dimetil-1-oxibenceno.

EJEMPLO 5.

10. En un baño tintóreo que contiene 2 partes del colorante según el ejemplo 1, y 3 partes de acetato de amonio en 4000 partes de agua, se introduce a 40° 100 partes de lana, se calienta dentro de 30 minutos a ebullición y se mantiene a esta temperatura tanto tiempo hasta que a esta temperatura el baño haya quedado prácticamente extraído, lo cual tiene lugar al cabo de alrededor de 1/2 hora. La lana teñida en iguales tonos pardos, es enjuagada y secada.
15. Del mismo modo se puede teñir, asimismo, con los colorantes de los ejemplos 2 y 3, y los relacionados en la Tabla.

20. La invención en su esencialidad, puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.



226876

NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 16 491 del 23 de Febrero de 1955.

1. Procedimiento para la preparación de monoazocolorantes metalizables y de sus compuestos complejos de metal pesado, caracterizado porque se copula un bencendiazoniocompuesto que contiene en posición orto con respecto al grupo diazo un grupo hidroxilo, o un grupo sustituyente transformable en un grupo hidroxilo, y que puede estar aún ulteriormente substituído, con un 4-metil-1-oxibencencompuesto tal que aun contiene en las posiciones 2 y 5 un grupo metilo y un grupo acilamino, después de lo cual se transforma el colorante obtenido, en substancia o sobre la fibra, eventualmente bajo transformación de substituyentes orto con respecto al grupo azo en el grupo hidroxilo, en compuestos de cromo o de cobalto complejos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se copula un bencendiazoniocompuesto mononitrado que contiene un grupo hidroxilo en posición orto con respecto al grupo diazo y aun puede estar ulteriormente substituído.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se copula un 4-nitro-2-diazo-1-oxibencencompuesto que aun puede estar ulteriormente substituído.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se copula un diazocomponente que no con-

226876

22



tiene grupos carboxilo ni grupos de ácido sulfónico.

5. Procedimiento para la preparación de monoazocolorantes metalizables y de sus compuestos complejos de metales pesados.

5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 13 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Febrero de 1956.

J. R. GEIGY A.G.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.

tr:jpt
o/mp.
q/mr.