

AÑO 1958

Expediente n.º



240462

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por 20 años, en España

a favor de

CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad

s u i z a domiciliado en Basilea (Suiza).

calle de n.º

por:

• "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZOCOLORANTES QUE CON-
TIENEN METAL".

N.º 4468

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.



240462

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE AZOCOLORANTES QUE CONTIENEN METAL", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención se refiere a nuevos compuestos de complejo metálico de monoazocolorantes que presentan a lo menos uno y, preferentemente, más de un grupo hidrodisolvente ácido, y un radical acilo halogenado enlazado por un puente de nitrógeno, ante todo un radical acilo halogenado de bajo peso molecular que lleva un solo átomo de halógeno, por ejemplo un átomo de cloro, ventajosamente en posición beta. Por radicales acilo halogenados, al efecto han de entenderse, tanto radicales de ácidos halogenocarboxílicos alifáticos (vg. radicales cloropropionilo), como de ácidos halogeno-sul-
- 5.
- 10.



. 4

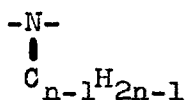
240462

fínicos o -sulfónicos alifáticos (vg. radicales cloroetansulfonilo).

Como grupos disolventes entran en consideración, en los colorantes de la presente invención, ante todo, grupos

5. hidrodisolventes intensamente ácidos, como el grupo de ácido carboxílico y sulfónico. Estos grupos pueden estar distribuídos potestativamente en la molécula del colorante; así pueden estar presentes uno, o preferentemente, a lo menos dos de tales grupos en un componente de colorante utilizado para la
10. formación del colorante, mientras que otro componente de colorante, o está exento de tales grupos, o dos componentes de colorante pueden contener cada uno a lo menos un grupo de ácido carboxílico o sulfónico.

15. Los azocolorantes que contienen metal, según la invención, contienen además de uno y, preferentemente, más de un grupo de esta naturaleza, un radical acilo halogenado alifático, enlazado con el radical del componente diazoico o azoico por un puente de nitrógeno, por ejemplo por uno de fórmula



en la que n significa un número entero.

20. Para la preparación de los compuestos metálicos según la invención, se puede acilar con anhídridos, o con halogenuros de ácidos alifáticos halogenados en el grupo amino acilable, azocolorantes que contienen metal, particularmente compuestos complejos de níquel, cromo, cobalto, o cobre de o,o'-
25. -dioxi-, o de o-carboxi-o'-oxi-monoazocolorantes que contienen adicionalmente al grupo carboxilo que eventualmente se encuentra en posición orto con respecto al grupo azo, participando



240462

por lo tanto en la formación de complejo, amén de menos un grupo hidrodisolvente ácido y, además de los grupos que participan en la formación de complejo, un grupo amino acilable.

5. Como halogenuros de ácidos halogenocarboxílicos y ácidos halogenosulfónicos, al efecto, han de mencionarse ante todo aquellos que contienen un átomo de bromo, o particularmente de cloro, ventajosamente en posición beta, por ejemplo cloruro de ácido beta-clorobutírico, cloruro de beta-bromo- o beta-cloropropionilo, y sulfocloruro de beta-cloroetano.
10. Los colorantes de partida que contienen metal utilizados para la acilación con estos halogenuros de ácido, pueden ser preparados según métodos conocidos, utilizando por ejemplo monoazocolorantes metalizables que presentan, aparte de la agrupación apta para la formación del complejo metálico, un grupo amino acilable, es decir un grupo amino primario o secundario. Para la preparación de tales monoazocolorantes metalizables pueden combinarse, por ejemplo, compuestos o-oxi u o-carboxidiazocicos de la serie bencénica o de las naftalinas, como el ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico
15. diazotado, particularmente o-aminofenoles diazotados como cloro- o nitro-o-aminofenoles, ácidos o-aminofenol-mono- o di-sulfónicos, o ácido o-aminobenzoico o sus ácidos sulfónicos, con componentes de copulación que copulan en posición vecina a un grupo oxi (o bien grupo ceto enolizable) y que
20. contienen aún un grupo amino acilable ulterior, o un sustituyente transformable en tal grupo. Como componente de copulación de esta naturaleza se menciona por ejemplo: 1-aril-5-pirazolonas que contienen un grupo amino en el radical arilo, o un sustituyente transformable en tal grupo, eventualmente
25. después de la preparación de colorante o después de la
- 30.



. 4

210462

- metalización como la 1-(2'-, 3'-, o 4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, ácido 1-(3'- o 4'-aminofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico, además arilamidas de ácido beta-cetocarboxílico con grupo amino acilable en el radical arilido, y ácidos aminonaftol-sulfónicos como el ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, ácido 2-N-metilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, ácidos 2-alkil amino-5-oxinaftalin-7-sulfónicos, ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-(4'-aminobenzoilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, o ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-oxinaftalin-7,3'-disulfónico. Al seleccionar los componentes diazoicos y azoicos a utilizar hay que tener en cuenta que en el colorante acabado esté presente a lo menos un grupo hidrodisolvente ácido. También se obtiene colorante utilizables, por reducción de o,o'-dioximonoazocolorantes que contienen grupos nitro, o colorantes o-carboxi-o'-oximonoazoicos que contienen grupos nitro, o bien por saponificación de monoazocolorantes metalizables que contienen grupos acilamino, por ejemplo por reducción del grupo nitro o por disociación del grupo acilo de colorantes obtenibles a base de compuestos o-oxidiazoicos que contienen grupos nitro o bien grupos acilamino de la serie bencénica y componentes de copulación que copulan en posición vecina a un grupo oxí aromático (o bien a un grupo ceto enolizable). Como ejemplo de componentes de copulación utilizables se menciona a título de ejemplo 5-pirazolonas, como la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona y sus ácidos sulfónicos, ácidos oxinaftalinsulfónicos, ácido arilaminonaftolsulfónico, como el ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, el ácido 2-sulfofenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, el ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, así como los compo-



280482

5. nentes de copulación que contienen un grupo amino acilable, indicados anteriormente, los cuales dan colorantes que después de reducción del grupo nitro presente en el radical del diazo-componente, o bien después de la saponificación del grupo acilamino presente en este radical, contienen dos grupos amino acilables.

10. La transformación de los colorantes así obtenidos en los compuestos metálicos complejos utilizables en el presente procedimiento como materias de partida, tiene lugar según métodos conocidos, por ejemplo por calentamiento con los medios que ceden metal a temperaturas de entre 50 y 120° en vaso abierto, por ejemplo con enfriamiento al reflujo o, eventualmente, en envase cerrado bajo presión, a cuyo efecto las condiciones de pH están dadas por la naturaleza del procedimiento de metalización seleccionado; por ejemplo una cuprificación

15. ácida con sulfato de cobre, una cuprificación alcalina con sulfato de tetrammina de cobre. En caso deseado se puede adicionar en la metalización también disolventes como por ejemplo alcohol, dimetil-formamida, etc.

20. Como medios que ceden metal entran en consideración por ejemplo manganeso, hierro, aluminio, cobre, níquel, pero ante todo, medios que ceden cobalto o cromo.

25. Como medios que ceden metal se puede utilizar por ejemplo sales que contienen los metales relacionados como cation, como por ejemplo sulfatos de cromo, acetato de cobalto, sulfato de cobalto, sulfato de cobre, acetato de cobre. En algunos casos es ventajoso el empleo de compuestos metálicos complejos solubles, por ejemplo en forma de complejos de metal amnínicos, como sulfatos de cobre amnínicos, a base de sulfato de cobre y amoníaco, piridina o monoetanolamina, o bien en

30.



240462

forma de compuestos que contienen uno de los metales indicados en enlace complejo en el anión, por ejemplo de compuestos complejos de cromo y de ácidos oxicarboxílicos orgánicos, como ácido salicílico o de compuestos de cobalto o de cobre complejos de las sales alcalinas de ácidos aminocarboxílicos alifáticos o de ácidos oxicarboxílicos como del glicocol, del ácido láctico y, ante todo, del ácido tartárico, como tartrato de sodio-cobre.

- 5.
10. Los compuestos metálicos obtenibles pueden contener un átomo de metal por cada una o dos moléculas de colorante monoazoico. Al emplear cobre y níquel como medio que cede metal se originan por ejemplo, preferentemente, compuestos que contienen por un átomo de metal molécula de colorante, mientras que con el empleo de cromo y, ante todo, al emplear cobalto, resultan también fácilmente accesibles y valioso los tipos 1:2.

- 15.
20. Los colorantes de partida que contienen metal pueden ser preparados también por metalización y simultánea reducción o bien saponificación de o,o'-dioxiazo- u o-carboxi-o'-oxiazo-colorantes que contienen grupos nitro, o bien grupos acilamino, cuyos colorantes contienen a lo menos un grupo hidrodisolvente ácido, o por reducción posterior de los grupos nitro, o bien saponificación de los grupos acilamino de compuestos metálicos complejos de azocolorantes.

- 25.
30. La acilación según el invento de estos compuestos metálicos complejos es llevada a cabo convenientemente en presencia de fijadores de ácidos, como acetato sódico, hidróxido o carbonato sódico, y bajo tales condiciones que en el producto acabado aún quede remanente un átomo de halógeno sustituible, es decir por ejemplo en presencia de disolventes orgánicos o



240462

a temperaturas relativamente bajas en medio acuoso.

Según una modificación del procedimiento, la acilación con los indicados halogenuros de ácidos o anhídridos de ácidos alifáticos halogenados, también puede llevarse a cabo antes de la metalización de los colorantes, si dichos colorantes utilizados resultan tan fácilmente metalizables que no es atacado el átomo de halógeno de los colorantes exentos de metal que contienen radicales acilo halogenados alifáticos.

- 5.
10. Los colorantes obtenidos según el procedimiento indicado y su modificación son nuevos. Son colorantes valiosos apropiados para el teñido y la estampación de los materiales más diversos, por ejemplo de materiales textiles que contienen nitrógeno, como la lana o fibras de superpoliamida, pero particularmente de materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, como materias que contienen celulosa, y precisamente tanto fibras sintéticas, por ejemplo de celulosa regenerada, como materiales naturales, por ejemplo lino, celulosa o, ante todo, el algodón. Se prestan para el teñido de materiales textiles celulósicos según el llamado método de tintura directa y asimismo según el procedimiento tintóreo de estampación, o Pad. Los colorantes son fijados en el género a teñir, mediante fijadores de ácidos, eventualmente en caliente.
- 15.
- 20.

25. A pesar de la presencia de átomos de halógeno lábiles en estos colorantes los mismos pueden ser aislados y convertidos por elaboración ulterior, sin perder sus propiedades valiosas, en preparados tintóreos secos, utilizables. El aislamiento tiene lugar, preferentemente, a temperaturas bajas mediante precipitación por sal y filtración. Los colorantes filtrados puede ser secados, eventualmente después de adición de medios de atemperación; el secado es llevado a cabo, pre-
- 30.



ferentemente, a temperaturas no demasiado altas y a presión disminuída. Por secado de atomización de toda la mezcla de preparación, en ciertos casos se puede preparar directamente las preparaciones secas según el invento, es decir sin aislamiento intermedio de los colorantes. Según este método son

5. obtenidas nuevas preparaciones secas valiosas que son apropiadas para la preparación de soluciones de partida o baños tintóreos, eventualmente también de pastas de estampación.

Las coloraciones obtenibles con los nuevos colorantes en las fibras celulósicas, por regla general, se distinguen por una buena solidez a la luz y, ante todo, por una eminente solidez al lavado. Se obtienen también coloraciones muy sólidas al lavado con los compuestos metálicos de colorante complejos según la invención por teñido de la lana de baño ácido, particularmente acético.

10. 15.

En ciertos casos puede ser ventajoso someter las coloraciones obtenibles según el presente procedimiento, a un tratamiento posterior. Así, las coloraciones obtenidas, convenientemente, son enjabonadas; por este tratamiento posterior son eliminadas las cantidades de colorante no fijadas completamente.

20.

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 indicadas en grados Celsius.

25.

E J E M P L O 1.

43,9 partes del monoazocolorante obtenido por copulación alcalina de ácido 1-oxi-2-aminobencen-4-sulfónico diazotado con ácido 2-amino-5-oxi-naftalín-7-sulfónico, son disueltas en 750 partes de agua a 70-80°. Para la cuprificación

30.



5. se adiciona 16,4 partes de acetato sódico anhidro y 100 partes en volumen de solución de sulfato de cobre 1-molar, manteniendo la temperatura durante una hora a 70-80°. Por adición de cloruro sódico se precipita totalmente el complejo de cobre, se filtra y se lava posteriormente con agua que contiene cloruro sódico.

10. Para la acilación con cloruro de beta-cloropropionilo se disuelve la pasta de filtración del monoazocolorante cuprificado en 1000 partes de agua y 33 partes de acetato sódico anhidro a 40-45°, dejando afluir 20 partes de cloruro de beta-cloropropionilo. El colorante acilado se precipita, es filtrado y secado.

15. El nuevo colorante tiñe las fibras celulósicas según el procedimiento descrito en el ejemplo 5 en tonos de rojorru- bí de muy buenas solideces a luz y lavado.

Se obtiene un colorante de propiedades similares, substituyendo el ácido 1-oxi-2-aminobencen-4-sulfónico por el ácido 1-oxi-2-aminobencen-4,6-disulfónico.

20. En lugar del cloruro de beta-cloropropionilo puede utilizarse la cantidad correspondiente de cloruro de beta-bromopropionilo. Se obtiene un colorante con propiedades muy similares.

E J E M P L O 2.

25. El colorante obtenido según el ejemplo 1 puede ser preparado también, dejando afluir el diazocompuesto a base de 18,9 partes de ácido 1-oxi-2-aminobencen-4-sulfónico a una solución alcalina al hidróxido sódico de 32,9 partes de ácido 2-(beta-cloropropionilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico a una temperatura de 0-5°. Después de terminada la copulación el
30. colorante es precipitado con cloruro sódico y filtrado.



Para la cuprificación, el colorante monoazoico es disuelto en 750 partes de agua a 50-60°, mezclado con 16,4 partes de acetato sódico anhidro y 100 partes en volumen de solución de sulfato de cobre 1-molar, cuprificando durante una hora a una temperatura de 50-60°. Después del enfriamiento se precipita el colorante que es filtrado y secado.

Si se substituye el ácido 1-oxi-2-aminobencen-4-sulfónico por el ácido 1-oxi-2-amino-4-metilbencen-5-sulfónico, se obtiene un colorante violeta que tira a rojo con propiedades similares.

E J E M P L O 3.

24,6 partes de ácido 6-acetilamino-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico son diazotadas en solución de acidez mineral con 6,9 partes de nitrito sódico. El diazocompuesto es copulado con una solución alcalina al carbonato sódico de 36 partes de ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico-3'-carboxílico. Una vez terminada la copulación el grupo acetilo es disociado del colorante formado, por calentamiento con solución de hidróxido sódico diluido.

0,1 mol del colorante aminomonoazoico aislado son disueltos en 1000 partes de agua y neutralizados con solución de hidróxido sódico. Después de la adición de 120 partes en volumen de una solución de cromosalicilato sódico con un contenido en cromo de 2,5% y 60 partes en volumen de solución 2n de hidróxido sódico la mezcla es calentada a ebullición durante 4 horas con enfriamiento de reflujo.

La solución enfriada del compuesto complejo de cromo 1:2 formado, primero es neutralizada con ácido clorhídrico. Entonces se adiciona paulatinamente a temperatura ambiente 30 partes de cloruro de beta-cloropropionilo, mientras que se



4

5. mantiene la mezcla reaccional ligeramente ácida hasta neutra por adición de solución diluída de hidróxido sódico. Después de terminada la reacción, el colorante es precipitado con cloruro sódico, aislado por filtración y secado. Tiñe el algodón según el ejemplo 5 en tonos de un violeta azulado de muy buenas solideces a la humedad.

Se obtiene un colorante con propiedades muy similares, si se substituye el cloruro de beta-cloropropionilo por la cantidad correspondiente de cloruro de beta-bromopropionilo.

10. E J E M P L O 4.

El compuesto de cobalto complejo es obtenido, si se substituye en el ejemplo 3 la solución de salicilato de cromo por 100 partes de una solución de sulfato de cobalto con un contenido en cobalto de 3,25% y calentando durante una hora a 80°. Entonces se procede según las indicaciones del ejemplo 3. Se obtiene un colorante que tiñe el algodón en tonos de un rojo burdeos.

Si se trata, según las indicaciones del ejemplo 3, con cloruro de beta-cloropropionilo los compuestos metálicos complejos de aminomonoazocolorantes mencionados en la columna I de la siguiente tabla, entonces se obtiene colorantes que tiñen el algodón en los tonos indicados en la columna II.

	I	II
1	Complejo de cromo 1:2 del colorante a base de ácido 2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico y ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	violeta grisáceo
2	Complejo de cobalto 1:2 del colorante mencionado bajo 1	burdeos
3	Complejo de cromo 1:2 del colorante a base de ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico y ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	gris que tira a verde



240402

4	Complejo de cobalto 1:2 del colorante mencionado bajo 3	violeta pardusco
5	Complejo de cromo 1:2 del colorante obtenido a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno diazotado por copulación con ácido 2-fenil-amino-8-oxinaftalin-6,3'-disulfónico y sub-siguiente reducción del grupo nitro	gris que tira a rojo

E J E M P L O 5.

Una parte del colorante obtenido según el ejemplo 1 es disuelta en 100 partes de agua. Con la solución obtenida es impregnado un tejido de algodón de modo que aumenta en 75% de su peso, siendo secado seguidamente.

5.

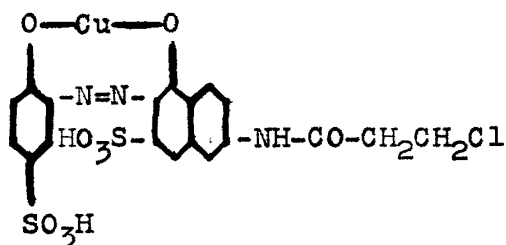
Después de ello se impregna el tejido con una solución caliente a 20° que contiene 10 g de hidróxido sódico y 300 g de cloruro sódico por litro, se exprime a aumento de peso de 75%, se vaporiza la coloración durante 60 segundos a 100-101°, se enjuaga, se enjabona durante un cuarto de hora en una solución hirviente al 0,3% de un producto de lavar exento de iones, se enjuaga y se seca. Según este método se obtiene una coloración rojorrubí sólida.

10.

E J E M P L O 6.

15.

2 partes del colorante de fórmula



y 2 partes de carbonato sódico son disueltas con 25 partes de urea en 75 partes de agua. Con la solución obtenida se impregna un tejido de algodón, se exprime a aumento de peso de 75%,



4

24-102

se seca al aire y se somete la coloración a la acción de calor seco de 140° durante 3 minutos, se enjuaga y se enjabona. Resulta una coloración rojorrubí sólida.

5. Se obtiene un buen resultado igual, si se somete la coloración durante 60 minutos en una estufa a un calor de 80°.

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada 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 dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =



240462

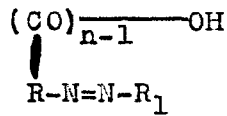
NOTA

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 43.455 del 5 de marzo de 1.957 y 55.156 del 17 de Enero de 1.958, existiendo en ambas unidad de invención:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de azocolorantes que contienen metal, los cuales contienen grupos acilo, caracterizado porque se acila en el grupo amino acilable, con anhídridos o con halogenuros de ácidos alifáticos halogenados, particularmente ácidos halogenocarboxílicos o sulfónicos, monoazocolorantes que contienen metal, los cuales contienen, adicionalmente al grupo carboxilo que eventualmente toma parte en la formación de complejo, a lo menos un grupo hidrodisolvente ácido y un grupo amino acilable.
- 10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como colorantes de partida compuestos metálicos complejos, particularmente compuestos de cobre y, ante todo, de cromo o de cobalto 1:2 de colorantes o, o'-dioximonoazoicos que contienen un grupo NH₂ libre.
- 15. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza compuestos metálicos complejos de monoazocolorantes que contienen a lo menos un grupo de ácido sulfónico y un núcleo de naftalina.
- 20. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza como materias de partida compuestos metálicos de monoazocolorantes de fórmula
- 25.



. 4 M



240462

5. en la que n significa un número entero por valor de a lo sumo 2, R un radical benceno que contiene un grupo de ácido sulfónico, o un radical naftalina que está enlazado al grupo azo en posición orto con respecto al grupo $(\text{CO})\text{---}\text{OH}$, y R_1 el radical de un ácido aminonaftol-sulfónico enlazado al grupo azo en posición vecina al grupo oxi.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza como medio de acilación el cloruro de beta-cloropropionilo.

10. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata con medios que ceden metal, azocolorantes metalizables que contienen a lo menos uno y, preferentemente, más de un grupo hidrodisolvente ácido, además de la agrupación apta para la formación de complejo metálico, y un grupo amino acilado, cuyo radical acilo se deriva de un ácido alifático halogenado, particularmente de un ácido beta-cloroalcanocarboxílico.

7. Procedimiento para la preparación de azocolorantes que contienen metal.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara acompañadas de la documentación correspondiente.

Madrid, a 4 de Marzo de 1.958.

25. CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES

tr:jpt
O.m.m.