

252738



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

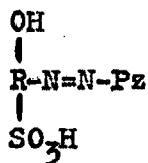
por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE NUEVOS COLORANTES AZOICOS COBALTOSOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que pueden obtenerse nuevos y valiosos colorantes azoicos si se hacen actuar agentes cesionarios de cobalto sobre colorantes monoazoicos provistos de grupos de ácido sulfónico y pertenecientes a la fórmula general

(1)



5. en la cual significan:

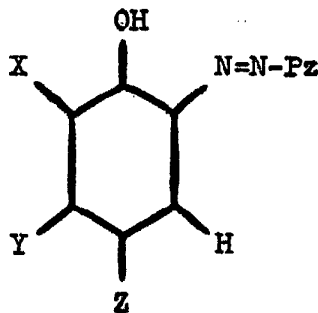


252738

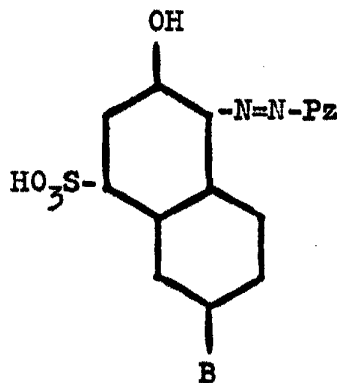
- R un radical bencénico o naftalínico que posee el grupo hidroxilo en posición vecina al puente azoico, y
- Pz un radical 5-pirazolónico que está enlazado en posición 4 al grupo azoico y tiene en posición 3 un grupo CH₃ o -CO.

5.

Se obtienen complejos particularmente valiosos si se emplean como materias de partida de la definición mencionada, colorantes monoazoicos de la fórmula



o bien de la fórmula



10.

en las cuales significan:

- Pz un radical 1-aryl-3-metil-5-pirazolónico unido en posición 4 al puente azoico, uno de los símbolos X, Y y Z un átomo de hidrógeno, otro, un grupo de ácido sulfónico, y otro, un átomo de cloro, un grupo nitro, alcoxi o alquilo, un grupo acilamino o un grupo de ácido sulfónico, y

15.

- B un átomo de hidrógeno o un grupo nitro.

252728



Se emplean con ventaja los colorantes monoazoicos que presentan a lo sumo 2 grupos de ácido sulfónico.

Los colorantes monoazoicos correspondientes a la fórmula mencionada y que sirven de materias de partida para el procedimiento que aquí se expone, pueden obtenerse a base de

5. compuestos o-oxidiazóicos de la serie bencénica o la serie naptalínica por copulación con 5-pirazolonas que copulan en posición 4.

Como ejemplos de compuestos oxidiazóicos que pueden emplearse para la preparación de los colorantes monoazoicos utilizables para materias de partida en el procedimiento aquí expuesto, cabe mencionar los obtenibles a base de las aminas siguientes:

10.

15. ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico, ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico, ácido 5-nitro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico, ácido 4-clor-2-amino-1-oxibencen-5- o bien -6-sulfónico, ácido 4-metil-2-amino-1-oxibencen-5- o bien -6-sulfónico, ácido 6-clor-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico, ácido 6-acetilamino-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico, ácido 20. 4-acetilamino-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico, y además ácido 2-amino-1-oxibencen-4- o bien -5-sulfónico, ácido 2-amino-1-oxibencen-4,6-bisulfónico, ácido 2-amino-1-oxinaftalin-5-sulfónico, ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico, y ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico.

25. En calidad de 5-pirazolonas pueden emplearse para este objeto las que están insubstituídas o substituídas en posición 1 y poseen en posición 3 un grupo metilo o -CO. Como ejemplos cabe mencionar:

30. 3-metil-5-pirazolona, 1-alquil-3-metil-5-pirazolonas como la 1-metil-, la 1-n-propil-, la 1-isopropil-, la 1-n-butil-, la 1-n-hexil- o la 1-n-octil-3-metil-5-pirazolona, así como

252738

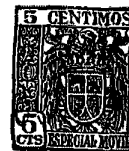


- 1-ciclohexil- o 1-aril-3-metil-5-pirazolonas como la 1-alfa-naftil-3-metil-5-pirazolona, aunque de preferencia la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-, 3'- o bien 4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-3'- o bien
5. -4'-sulfonamidas, la 1-(2'-, 3'- o bien 4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'- o bien 4'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-terc.-amilfenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2',5'-dibromofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-metil-4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, amidas de ácido 5-pirazolon-3-carboxílico que pueden estar insubstituídas o substituídas en posición 1, como la anilida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, la p-cloranilida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, metil-, etil-, isopropil-, n-butil- o -ciclohexilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico,
10. N-dimetil- o dietilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, amida del ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico o la correspondiente metil-, etil-, isopropil-, n-butil- o bien dimetilamida, amida del ácido 1-(4'-cloro)-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico y además ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-3- o
15. bien -4-sulfónico, ácido 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolon-5'-sulfónico, ácido 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico y ácido 1-(beta-naftil)-3-metil-5-pirazolon-6'-sulfónico.
- 20.

25. La copulación de los compuestos o-oxidiazóicos con las pirazolonas puede llevarse a cabo por métodos corrientes, ya de sí conocidos, por ejemplo en medio débilmente ácido a alcalino.

La transformación de los colorantes en compuestos de cobalto a que se refiere este invento puede efectuarse con colorantes tales como se presentan en la mezcla de copulación.

30. También puede efectuarse con el colorante filtrado o con el



19

colorante purificado por disolución y precipitación consecuti-
va.

5. En calidad de agentes cesionarios de cobalto se em-
plean de preferencia sales que contienen el cobalto en forma
de catión, como por ejemplo el acetato o el sulfato de cobal-
to. En muchos casos es ventajoso emplear compuestos metálicos
más complejos, por ejemplo en forma de complejos metal-ammino,
como los tetramminsulfatos de cobalto a base de amoníaco, pi-
ridina o monoetilamina, o también en forma de compuestos que
10. contienen el cobalto unido en forma compleja en el anión, por
ejemplo, compuestos complejos de cobalto de las sales alcali-
nas de los ácidos oxicarboxílicos o ácidos aminocarboxílicos
alifáticos, por ejemplo de la glicocola, del ácido láctico y
sobre todo del ácido tartárico, como el tartrato cobáltico de
15. sodio.

El tratamiento de los colorantes monoazoicos obtenidos
según los datos anteriores con agentes cesionarios de cobalto
puede llevarse a cabo por métodos ya de sí conocidos, por ejem-
plo mediante calentamiento a temperaturas entre 50 y 120° en
20. recipiente abierto, ya sea con enfriamiento por reflujo o even-
tualmente en recipiente cerrado bajo presión, estando determi-
nadas las relaciones del pH por la naturaleza del procedimiento
de metalización elegido; así, por ejemplo, puede efectuarse una
cobaltación ácida con sulfato de cobalto, una cobaltación al-
calina con tartrato sódico y acetato de cobalto. Si se desea
25. pueden agregarse para la metalización otras materias, por ejem-
plo sales de ácidos orgánicos, bases, disolventes orgánicos
como el alcohol u otros medios que coadyuvan a la formación del
complejo. En lo que atañe a la elección del procedimiento de
30. metalización, basta por lo general para los colorantes que



252788

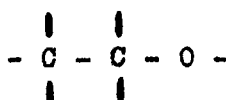
aquí entran en consideración un breve período de tratamiento a temperatura de 70 a 90° con sales como acetatos o sulfatos.

Los nuevos productos obtenibles por medio del procedimiento que aquí se expone son compuestos de cobalto complejos

- 5. de colorantes monoazoicos de la fórmula (1) provistos de grupos de ácido sulfónico y que contienen un átomo de cobalto unido en forma compleja a dos moléculas de colorante monoazoico.

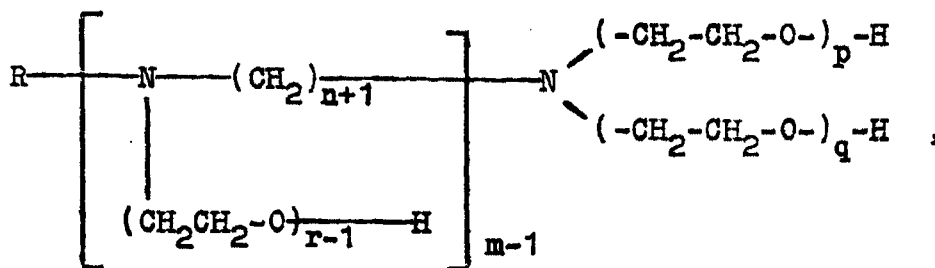
Estos nuevos productos se obtienen también si, en lugar de los colorantes o,o'-dioximonoazoicos correspondientes a la fórmula general (1), se tratan los correspondientes colorantes o-alcoxi- u o-aciloxi-o'-oximonoazoicos con los agentes cesionarios de cobalto mencionados, y ello en condiciones tales que se desdoble el grupo alquilo o acilo de la agrupación o-alcoxi- o respectivamente o-aciloxi-o'-oxiazoica.

- 10. Estos nuevos productos se obtienen también si, en lugar de los colorantes o,o'-dioximonoazoicos correspondientes a la fórmula general (1), se tratan los correspondientes colorantes o-alcoxi- u o-aciloxi-o'-oximonoazoicos con los agentes cesionarios de cobalto mencionados, y ello en condiciones tales que se desdoble el grupo alquilo o acilo de la agrupación o-alcoxi- o respectivamente o-aciloxi-o'-oxiazoica.
- 15. Los nuevos colorantes cobaltosos se disuelven bien en el agua. Se prestan para teñir los géneros más diversos, pero sobre todo para teñir materias de origen animal, como la seda, el cuero y en particular la lana, así como para teñir y estampar fibras sintéticas a base de superpoliamidas o superpoliuretanos. Son apropiados particularmente para teñir fibras nitrogenadas, como la lana, por ejemplo en baño acético a neutro con adición de compuestos que presenten por lo menos un átomo básico de nitrógeno al cual esté enlazado por lo menos un radical que contenga una cadena de éter poliglicólico, con lo cual la molécula contiene por lo menos tres grupos
- 20.
- 25.



(de preferencia grupos -CH₂-CH₂-O) y por lo menos 4 átomos de carbono no pertenecientes a uno de dichos grupos, por ejemplo

con adición de un compuesto nitrogenado de la fórmula



en la cual significan:

R un radical hidrocarburo alifático, de preferencia no ramificado, con por lo menos 12, y de preferencia 16 a 22, átomos de carbono,

5.

m y n números enteros por valor de 2 a lo sumo, y

p, q y r números enteros, siendo la suma $p+q+(m-1)(r-1)$ igual por lo menos a 3, y de preferencia de 6 a 20.

10.

Las tinturas y estampados que pueden obtenerse con los nuevos colorantes se distinguen en general por el excelente rendimiento, por la homogeneidad y, particularmente en comparación con las tinturas correspondientes obtenidas por cromación ulterior, a menudo por la pureza de sus matices, así como por una buena solidez frente al cloro y a la acción de la luz y sobre todo por buena solidez al frote y buena solidez Potting, mientras que sus cualidades de solidez a la humedad corresponden en general a las de las tinturas que pueden obtenerse con colorantes análogos libres de grupos de ácido sulfónico y por lo regular de difícil obtención.

15.

20.

En los ejemplos que se dan a continuación se significa por "partes", en tanto que no se indique expresamente otra cosa, partes en peso, mientras los porcentajes expresan porcentajes en peso. Las temperaturas están registradas en grados Celsius.



252738

EJEMPLO 1.

5. 42,4 partes del colorante preparado por copulación de ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico diazoado con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona se disuelven con adición de 20 volúmenes de solución concentrada de hidróxido sódico en 600 partes de agua y se calienta a 60°. Después de agregar 100 volúmenes de una solución de sulfato cobáltico que contiene un 3% de cobalto, se aumenta a 80° la temperatura de la mezcla y se agita ésta hasta que no se perciba ya ningún rastro del colorante inicial. De la solución rojoo obscura se separa el complejo cobáltico resultante mediante adición de sal común y neutralización con ácido acético, se filtra y se seca. El producto es un polvo negro pardusco, soluble en agua con color rojo pardusco y que tiñe la lana, por el procedimiento descrito en el ejemplo 3, con tonos rojoparduscos vigorosos, dotados de excelentes propiedades de solidez.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2.

20. Se disuelven en 1000 partes de agua, con pH 7, 45,3 partes del colorante preparado por copulación de ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico con 1-(4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona. A la solución, calentada a 50°, se hace afluir una solución de 8 partes de sulfato cobáltico (CoSO₄), 16 partes de ácido tartárico en 300 partes de agua y 50 volúmenes de solución concentrada de hidróxido sódico, y se aumenta la temperatura de la mezcla a 80°. Tan pronto como se deja de percibir todo rastro del colorante inicial, se desdobra el complejo cobáltico originado, mediante la adición de sal común y neutralización con ácido acético, se filtra y se seca. El producto es un polvo pardo negruzco que se disuelve muy bien en el agua, dando color pardo, y tiñe la lana con tonos amarilloana-
- 25.
- 30.

252738



ranjados vigorosos, de excelentes propiedades de solidez.

5. Si, en lugar de los colorantes monoazoicos indicados en los ejemplos anteriores, se metalizan en forma correspondiente los colorantes mencionados en la tabla que se da a continuación (columna I), se obtienen compuestos complejos de cobalto que tiñen la lana, por el procedimiento expuesto en el ejemplo 3, con los matices señalados en la columna II de la tabla que sigue:

I	II
	amarilloanaranjado
	rojo pardusco
	anaranjadopardusco

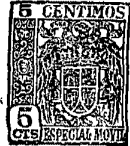
252738

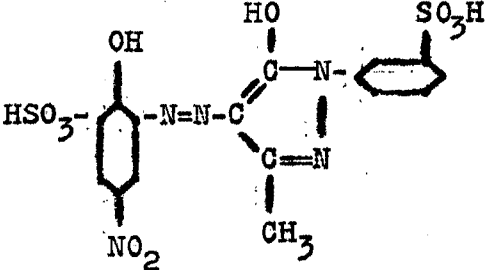
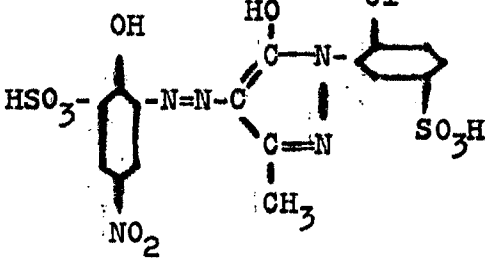
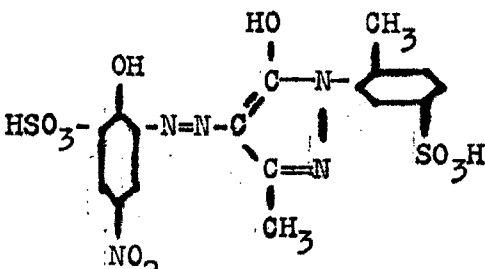
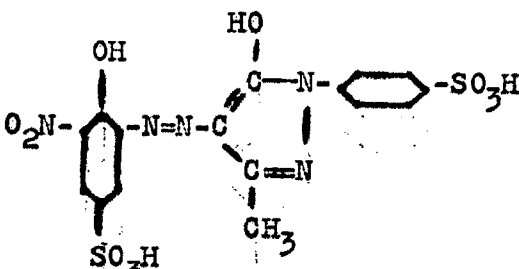
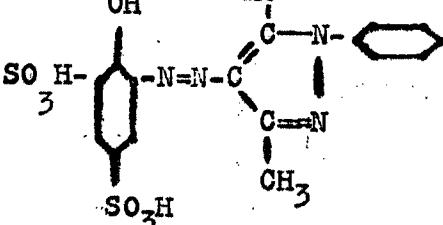
190



I	II
	anaranjadopardusco
	amarilloanaranjado
	anaranjado tirando a rojo
	rojo anaranjado
	anaranjado pardo

252138

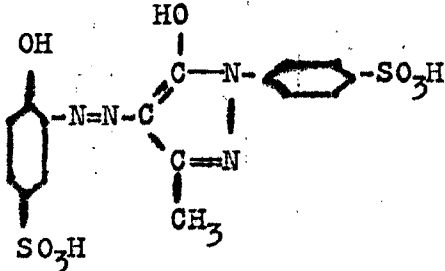
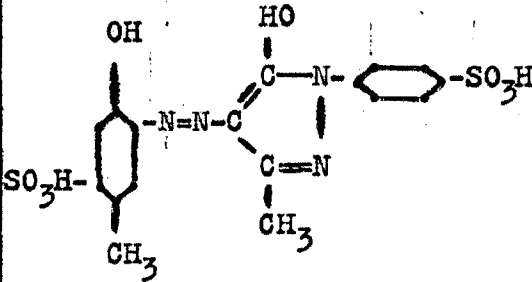
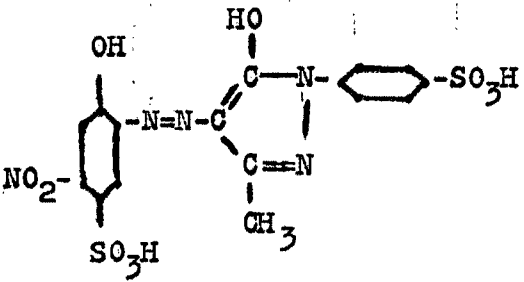
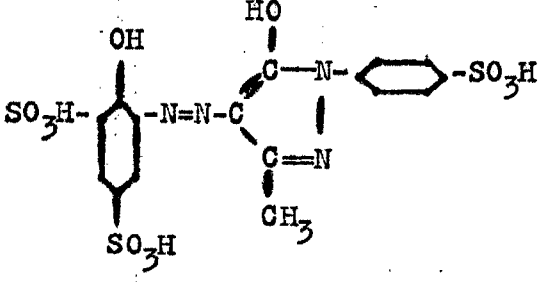


I	II
	anaranjado pardo
	anaranjado pardo
	anaranjado pardo
	anaranjado pardo ti- rando a rojo
	amarillo anaranjado

259709

1900

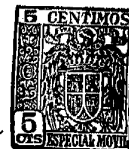


I	II
	amarillo anaranjado
	anaranjado pardusco
	anaranjado pardusco
	amarillo anaranjado



252738

I	II
	<p>pardo rojizo</p>
	<p>pardo tirando a anaranjado</p>
	<p>anaranjado pardusco</p>
	<p>rojo pardusco</p>



252738

EJEMPLO 3.

5. En un baño tintóreo que en 3000 partes de agua contiene 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 6 partes de ácido acético al 40%, 0,5 partes del producto de adición a base de oleilamina y óxido de etileno que se describe más abajo en el párrafo A y 2 partes de complejo cobáltico descrito en el ejemplo 1, se introducen a temperatura de 50 a 80° 100 partes de hilo de punto hecho de lana. En el curso de media hora se calienta el baño a temperatura de ebullición y luego se tiñe hirviendo durante una hora. A continuación se enjuaga y se seca la lana. Se obtiene una tintura pardorrojiza homogénea.
- 10.

A. Preparación del producto de adición de óxido de etileno.

15. Se mezclan 100 partes de oleilamina industrial con 1 parte de sodio finamente dividido y se calienta a 140°, en cuyo momento se introduce óxido de etileno a temperatura de 135 a 140°. Tan pronto el óxido de etileno es absorbido rápidamente, se baja la temperatura de reacción a 120-125° y se prosigue la introducción de óxido de etileno hasta la absorción de 113 partes de óxido de etileno. El producto de reacción que así se
20. obtiene se disuelve en el agua prácticamente con limpidez.

25. 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.

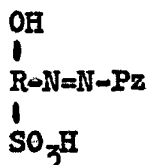


NOTA

252739

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones:

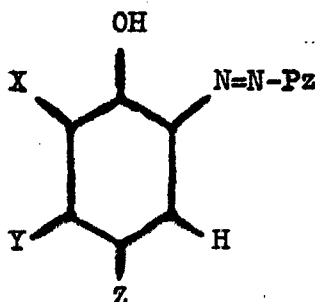
5. 1. Procedimiento para la fabricación de nuevos colorantes azoicos cobaltosos, caracterizado por el hecho de que se hacen actuar agentes cesionarios de cobalto sobre colorantes monoazoicos provistos de grupos de ácido sulfónico y correspondientes a la fórmula general



en la cual significan:

10. R un radical bencénico o naftalínico que posee el grupo hidroxilo en posición vecina al puente azoico, y
- Pz un radical 5-pirazolónico que está enlazado en posición 4 al grupo azoico y posee en posición 3 un grupo CH_3 o $-\text{CO}$.

15. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se parte de colorantes monoazoicos de la fórmula



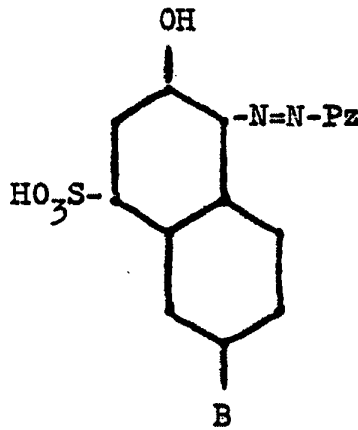


en la cual significan

Pz un radical 1-aril-3-metil-5-pirazolónico unido en posición 4 al puente azoico, uno de los símbolos X, Y y Z, un átomo de hidrógeno, otro de ellos, un grupo de ácido sulfónico, y otro, un átomo de cloro o bien un grupo nitro, alquilo o acilamino.

5.

3. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se parte de colorantes monoazoicos de la fórmula



10.

en la cual significan:

B un átomo de hidrógeno o un grupo nitro, y
Pz un radical 5-pirazolónico que está unido al grupo azoico en posición 4.

15.

4. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se emplean colorantes monoazoicos que presentan a lo sumo dos grupos SO₃H.

20.

5. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que se emplean en calidad de agente cesionario de cobalto sales simples del cobalto bivalente.

6. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el trata-

252738



miento con los agentes cesionarios de cobalto se lleva a cabo en medio alcalino.

5. 7. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que por cada molécula de colorante monoazoico se emplea una cantidad de agente cesionario de cobalto que contiene menos de un átomo de cobalto.

8. Procedimiento para la fabricación de nuevos colorantes azoicos cobaltosos.

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

Madrid, a 19 de Octubre de 1959

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

15. p.a.

JANE ISERN GIBALLÉS
P. R.