

23



252841

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES AZOICOS COBALTOSOS", a favor de la firma CIBA Société Anonyme, domiciliada en BASILEA (Suiza), y de nacionalidad suiza.

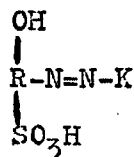
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

5.

(1)





252841

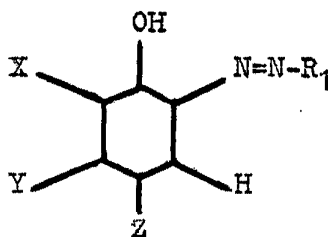
en la cual significan

R un radical bencénico o naftalínico que posee el grupo hidroxilo en posición vecina al puente azoico y

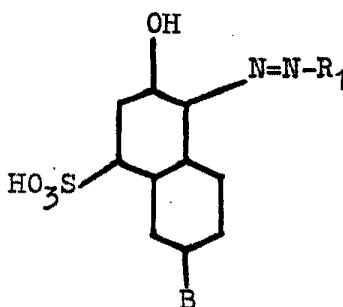
K un radical 1-oxibencénico enlazado en posición 2 al grupo azoico.

5.

Se obtienen complejos particularmente valiosos si se emplean como materiales de partida de la definición expresada colorantes monoazoicos de la fórmula



o bien de la fórmula



10.

en las cuales significan

R₁ un radical 4-alkil-1-oxibencénico unido en posición 2 al puente azoico,



uno de los símbolos X, Y y Z

un átomo de hidrógeno,

otro de ellos

un grupo de ácido sulfónico

5. y otro de ellos

un átomo de cloro, un grupo nitro, alcoxi o alquilo, un grupo acilamino o un grupo de ácido sulfónico, y

B un átomo de hidrógeno o un grupo nitro.

10. Los colorantes monoazoicos pertenecientes a la fórmula anterior que sirven de materias de partida para el procedimiento que aquí se expone, pueden obtenerse a base de compuestos o-oxidiazoicos de la serie bencénica o naftalínica provistos de grupos de ácido sulfónico mediante copulación con fenoles que copulan en posición 2.

Para ejemplo de compuestos oxidiazoicos que pueden emplearse en la preparación de los colorantes monoazoicos que sirven de materiales de partida en el procedimiento aquí expuesto, cabe mencionar los que se obtienen de las aminas siguientes :

20. Acido 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-cloro-2-amino-1-oxibencen-5- o -6-sulfónico,
25. ácido 4-metil-2-amino-1-oxibencen-5- o -6-sulfónico,
ácido 6-cloro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico,
ácido 6-acetilamino-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico,
ácido 4-acetilamino-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico, y además
ácido 2-amino-1-oxibencen-4- o -5-sulfónico,
30. ácido 2-amino-1-oxibencen-4,6-sulfónico,



23

251 341

ácido 2-amino-1-oxinaftalin-5-sulfónico,
ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico y
ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico.

5. En calidad de fenoles que copulan en posición orto del grupo hidroxilo cabe mencionar sobre todo los que poseen en posición para un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo.

10. Estos fenoles p-sustituídos pueden contener otros substituyentes más, por ejemplo un grupo metilo en posición 5 o un grupo acilamino en posición 6. El radical acilo de los fenoles para emplear que contienen un grupo acilamino puede ser, por ejemplo, de naturaleza aromática o alifática. Entre otros merecen tenerse en cuenta los siguientes radicales acilo: radicales de benzoílo, m- o p-nitrobenzoílo, p-clorobenzoílo, ftaloílo, acetilo, propionilo, butirilo, además de radicales carbalcoxi de la fórmula alquil-O-CO y radicales sulfoílo como el metansulfoílo y el tosilo.

15. Para ejemplo de esta clase de fenoles cabe mencionar: 4-acetilamino-1-oxibenceno, 3,4-dimetil-1-oxibenceno, 4-metil-2-acetilamino-1-oxibenceno, 4-metil-2-benzoilamino-1-oxibenceno y los fenoles que poseen en posición para del grupo hidroxilo una cadena de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo secundario, amilo terciario, ciclohexilo, isoctilo o una cadena alquilo de mayor valor molecular todavía.

20. La copulación de los compuestos o-oxidiazoicos con los fenoles 1-sustituídos puede efectuarse por métodos corrientes, ya de sí conocidos, como por ejemplo en medio débilmente ácido hasta alcalino.

25. La transformación de los colorantes en compuestos cobaltosos a la cual se refiere el invento puede llevarse a cabo con colorantes tal como se presentan en la mezcla de copu

30.



25284

lación. También puede efectuarse con el colorante filtrado o con el colorante purificado por disolución y precipitación.

En calidad de agentes cesionarios de cobalto se emplean de preferencia sales que contienen el cobalto en forma

5. de catión, como por ejemplo el acetato de cobalto o el sulfato de cobalto. En muchos casos es ventajoso emplear compuestos metálicos complejos, por ejemplo en forma de complejos metal-amino, como tetraminsulfatos de cobalto a base de amoníaco, piridina o monoetanolamina, o también en forma de compuestos que contienen el cobalto unido complejamente en el anión, por ejemplo compuestos complejos cobaltosos de las sales alcalinas de los ácidos aminocarboxílicos u oxicarboxílicos alifáticos, por ejemplo de la glicocola, del ácido láctico y sobre todo del ácido tartárico, como el tartrato sódico de cobalto.
- 10.
- 15.

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 ejemplo por calentamiento a temperaturas entre 50 y 120°

20. en recipiente abierto, si conviene en refrigeración por reflujo, o eventualmente en recipiente cerrado y bajo presión, estando las condiciones de pH determinadas por la naturaleza del procedimiento de metalización que se haya elegido; así, por ejemplo, puede efectuarse una cobaltación ácida con sulfato de cobalto, o una cobaltación alcalina con tartrato sódico y acetato de cobalto. Si se desea pueden agregarse en la metalización otras sustancias más, por ejemplo sales de ácidos orgánicos, bases, disolvente orgánicos como el alcohol, u otros agente que coadyuvan a la formación de complejos.
- 25.
30. En lo que atañe a la elección del procedimiento de me-



2300

25284

talización, basta por lo general, en los colorantes que aquí se toman en consideración un breve tratamiento a temperatura de 70 a 90° con sales como los acetatos y sulfatos.

- Los productos obtenibles en virtud del procedimiento que aquí se expone son compuestos cobaltosos complejos de colorantes monoazoicos provistos de grupos sulfónicos y pertenecientes a la fórmula (1), los cuales contienen un átomo de cobalto ligado en forma compleja a dos moléculas de colorante monoazoico.
- 5.
10. Los 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- o bien o-aciloxi-o'-oximonoazoicos con los agentes cesionarios de cobalto mencionados y en condiciones tales que se desdoble el grupo alquilo o, respectivamente, acilo de la agrupación o-alcoxiazoica o, respectivamente, o-aciloxi-o'-oxiazoica.
- 15.
- Los nuevos colorantes cobaltosos son bien solubles en agua. Son aptos para teñir los más diversos géneros, pero sobre todo para teñir materiales 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 particularmente apropiados para teñir fibras nitrogenadas, como la lana, por ejemplo en baño acético hasta neutro con adición de compuestos que presenten por lo menos un átomo básico de nitrógeno al cual esté unido por lo menos un radical que contenga una cadena de éter poliglicólico, mientras la molécula contiene por lo menos tres grupos
20. ✓
- 25.



252841

la luz y sobre todo por la buena resistencia al frote y la buena solidez Potting, mientras su solidez a la humedad corresponde en general a la de las tinturas obtenibles con colorantes análogos exentos de grupos de ácido sulfónico, en su mayor parte más difíciles de obtener.

5.

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

10.

E J E M P L O 1

40, 9 partes del colorante preparado por copulación de ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico diazoado con 4-amilo terc.-1-oxibenceno se suspenden en 1000 partes de agua y se disuelven mediante la adición de 20 volúmenes de solución de hidróxido sódico. Después de agregar 110 volúmenes de una solución 1n de sulfato de cobalto, se calienta la mezcla a 80° con agitación. Terminada la cobaltación, se hace precipitar en gran parte el complejo cobaltoso por la adición de sal común y/o por neutralización con ácido acético. Se le separa por filtración, y una vez seco representa un polvo negro que tiñe la lana, por el método reseñado en el ejemplo 2, con tonos intensos pardoviolados, dotados de muy buenas propiedades de solidez.

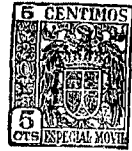
15.

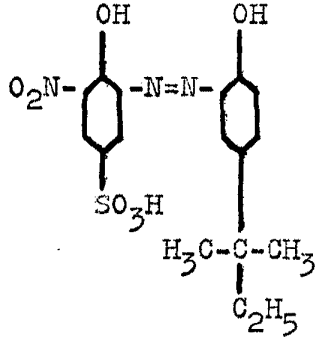
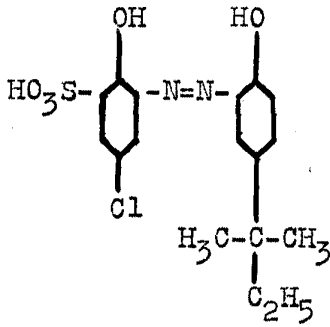
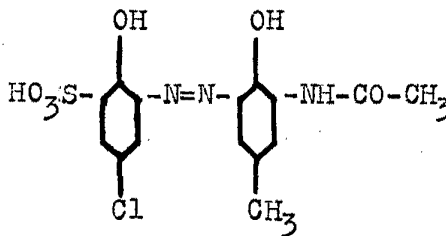
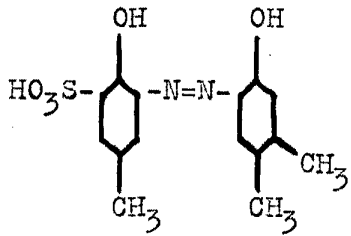
20.

25.

Si, en lugar del colorante monoazoico indicado en este ejemplo, 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 2, con las tonalidades anotadas en la columna II de la tabla.

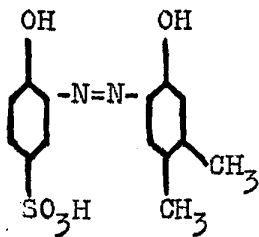
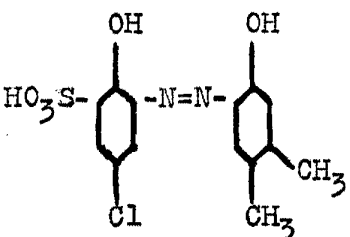
30.



I	II
	<p>pardo tirando a violado</p>
	<p>pardo tirando a rojo</p>
	<p>pardo tirando a amarillo</p>
	<p>pardo tirando a violado</p>



252000

I	II
 	<p data-bbox="1101 627 1372 694">pardo tirando a rojo</p> <p data-bbox="1101 996 1372 1064">pardo tirando a violado</p>

EJEMPLO 2

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 en el apartado A y 2 partes del complejo cobaltoso descrito en el ejemplo 1, se introducen a temperatura de 50 a 80° 100 partes de hilo de punto 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 el hilo de lana. Se obtiene una tintura homogénea de color pardo rojizo.



252841

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

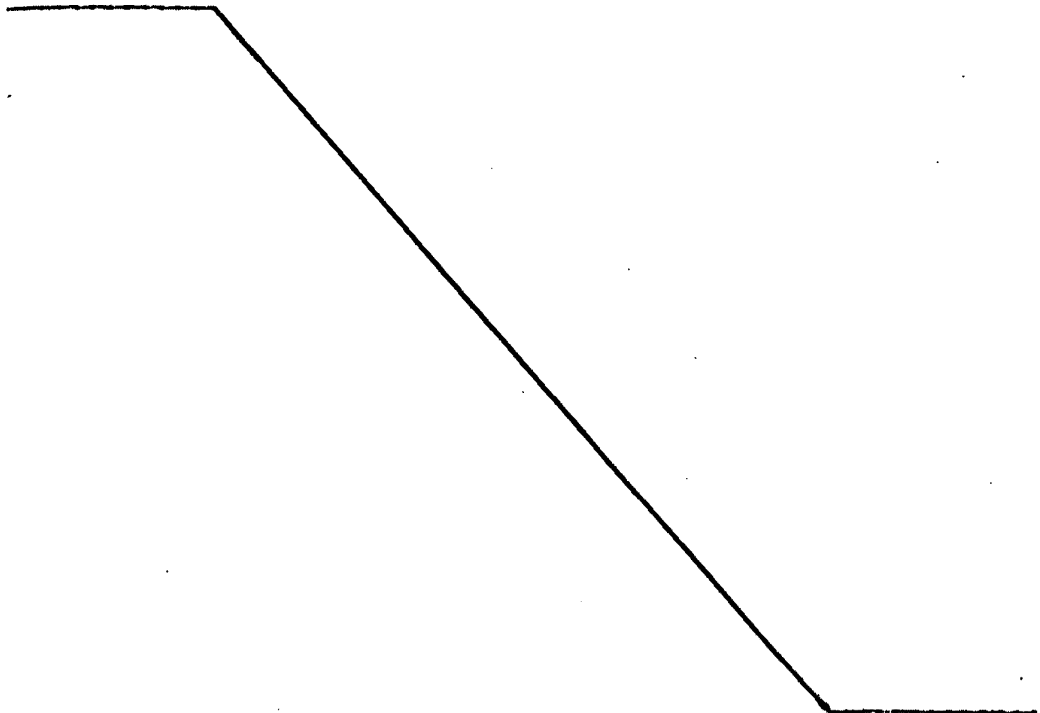
Se tratan 100 partes de oleilamina industrial con 1 parte de sal sódica finamente dividida y se calienta a 140°.

5. A continuación se introduce óxido de etileno a temperatura de 135 a 140°. Cuando el óxido de etileno es absorbido rápidamente, se disminuye la temperatura de reacción a 120-125° y se prosigue la introducción de óxido de etileno hasta absorber 113 partes. El producto de reacción obtenido de este modo es prácticamente soluble en agua con limpidez.

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 en la descripción a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, construirse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

15.

= . =



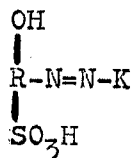


252841

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones :

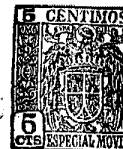
1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos cobaltosos, caracterizado por el hecho de hacer actuar agentes cesionarios de cobalto sobre colorantes monoazoicos provistos de grupos de ácido sulfónico que pertenecen a la fórmula general



en la cual significan

10. R un radical bencénico o naftalínico que posee el grupo hidroxilo en posición vecina al puente azoico, y
- K un radical 1-oxibencénico enlazado en posición 2 al grupo azoico.

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



230

252841



en la cual significan

R₁ un radical 1-oxibencénico que contiene en posición 4 un grupo alquilo y que está enlazado en posición 2 al grupo azoico,

5. uno de los símbolos X, Y y Z

un átomo de hidrógeno,

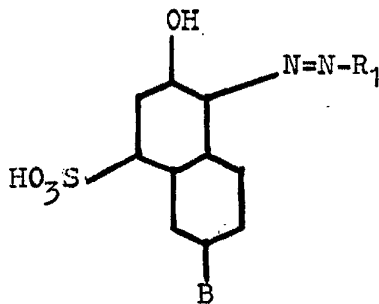
otro de los símbolos

un grupo de ácido sulfónico

y otro de ellos

10. un átomo de cloro, un grupo nitro, alquilo o acil-amino.

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





252841

en la cual significan

- B un átomo de hidrógeno o un grupo nitro, y
- R₁ un radical 1-oxibencénico que contiene en posición 4 un grupo alquilo y que está enlazado en posición 2 al grupo azoico.
- 5.
4. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de emplearse colorantes monoazoicos que presentan un grupo nitro.
5. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de emplearse como agente cesionario de cobalto sales simples del cobalto bivalente.
- 10.
6. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el tratamiento con los agentes cesionarios de cobalto se lleva a cabo en medio alcalino.
- 15.
7. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de emplearse por cada molécula de colorante monoazoico una cantidad de agente cesionario de cobalto que contiene menos de un átomo de cobalto.
- 20.
8. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos cobaltosos.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.
- 25.

Madrid, a 23 de octubre de 1.959

p. a.

tr: sb
R/.ag.

RECEIVED
P. S.