CASE 4398

260723

260723

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

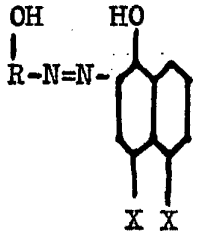
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS AZOCOLORANTES QUE CONTIENEN CROMO Y COBALTO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a nuevos azocolorantes valiosos, si monoazocolorantes que contienen grupos de ácido sulfónico, de fórmula general

(I)



en la que significan

R un radical de benceno que lleva el grupo hidroxilo en

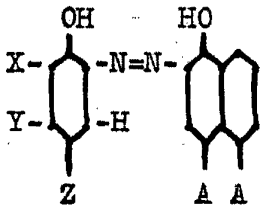
posición vecina al puente azoico y que presenta dos substituyentes no hidrosolubilizadores, una

X un átomo de hidrógeno, y la otra

X un grupo de ácido sulfónico,

son tratados de tal manera con medios que ceden cromo o cobalto, que se originen compuestos de complejo metálico 1:2.

Se obtienen complejos particularmente valiosos, si se utiliza como substancias de partida de la definición mencionada monoazocolorantes de fórmula



en la que significan una

A hidrógeno, y la otra

A un grupo SO_3H, uno de los símbolos

X, Y y Z un átomo de hidrógeno y los dos otros substituyentes diferentes, no ionógenos, por ejemplo bromo o cloro, grupos nitro, alcoxi, alkilo, o acilamino.

Los monoazocolorantes que en el presente procedimiento sirven como substancias de partida, correspondientes a la fórmula anterior, pueden ser obtenidos a base de o-oxidiazo--compuestos de la serie bencénica que presentan dos substituyentes no ionógenos, mediante copulación con el ácido 1-oxinaftalin-4- o -5-sulfónico.

Como ejemplos de compuestos oxidiazoicos que son utilizables para la preparación de los colorantes monoazoicos que en el presente procedimiento sirven como substancias de partida, se menciona los que son obtenibles a base de las aminas siguientes:

6-cloro-4-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
4-cloro-5- o -6-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
4-metil-5-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
6-nitro-4-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno.

La copulación de los o-oxidiazocompuestos con el ácido 1-oxinaftalin-4- o -5-sulfónico puede llevarse a cabo según métodos de por sí conocidos, por ejemplo en medio alcalino.

La transformación según el invento de los colorantes en los compuestos de 1:2-cromo, o cobalto, puede tener lugar con colorantes como están presentes en la mezcla de copulación. También puede tener lugar con el colorante filtrado, o purificado mediante redisolución.

Como medios que ceden metal se utiliza preferentemente sales que contienen el metal como catión, como por ejemplo acetato de cromo, o sulfato de cobalto. En algunos casos resulta ventajoso el empleo de compuestos metálicos complejos, por ejemplo en la forma de complejos de ammina-metal, como sulfatos de tetrammina de cobalto de amoníaco, piridina, o monoetanolamina, o bien en forma de compuestos que contienen el cromo o el cobalto en el anión en enlace complejo, por ejemplo compuestos de cobalto complejos de las sales alcalinas de ácidos aminocarboxílicos o ácidos oxicarboxílicos alifáticos, por ejemplo del glicocol, del ácido láctico, y ante todo, del ácido tartárico, como tartrato de cobalto sódico, o bien compuestos de complejo de cromo de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos como las sales de complejo de salicilato de cromo.

El tratamiento de los monoazocolorantes obtenidos con

260123

arreglo a las indicaciones anteriores con medios que ceden cromo o cobalto puede tener lugar según métodos de por sí conocidos, por ejemplo mediante calentamiento a temperaturas entre 50 y 120° en vaso abierto, por ejemplo, bajo enfriamiento al reflujo, o eventualmente en vaso cerrado bajo presión, a cuyo efecto son dadas las condiciones de pH por la naturaleza del procedimiento de metalización seleccionado.

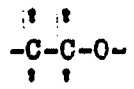
En caso deseado pueden ser añadidas en la metalización substancias ulteriores, por ejemplo sales de ácidos orgánicos, bases, disolventes orgánicos, como alcohol o medios ulteriores que fomentan la formación de complejos. En la metalización, pero particularmente en la cromación, es recomendable utilizar menos que un átomo, pero por lo menos medio átomo, de metal por mol de monoazocolorante, y/o llevar a cabo la cromación en medio alcalino para que se formen complejos 1:2.

Los nuevos productos obtenibles según el presente procedimiento son compuestos de cromo o de cobalto complejos de monoazocolorantes que contienen grupos de ácido sulfónico de fórmula (1) que contienen un átomo de cromo o de cobalto en enlace complejo a dos moléculas de monoazocolorante.

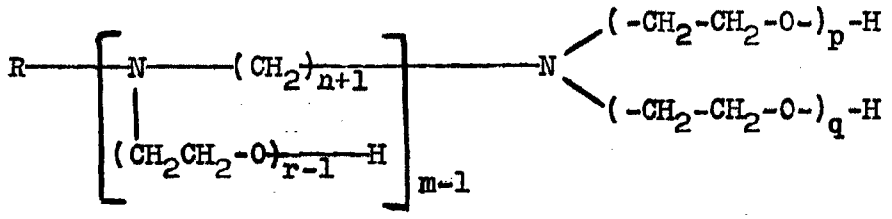
Estos nuevos productos son obtenidos, asimismo, si en lugar de los colorantes o,o'-dioximonoazoicos correspondientes a la fórmula general (1), son tratados los colorantes o-alcoxi- u o-aciloxi-o'-oximonoazoicos correspondientes con los medios indicados bajo tales condiciones que es disociado el grupo alkilo, o bien acilo, de la agrupación o-alcoxi-, o bien o-aciloxi-o'-oxiazoica.

250723

Los nuevos colorantes que contienen cromo o cobalto son bien solubles en agua. Se prestan para la tintura de las materias más diversas, pero ante todo, para teñir metariales animales como seda, cuero y, particularmente lana, pero también para la tintura y estampación de fibras sintéticas a base de superpoliamidas o superpoliuretanos. Son apropiados particularmente para teñir fibras que contienen nitrógeno, como la lana, por ejemplo de baño acético hasta neutro, con adición de compuestos que presentan por lo menos un átomo de nitrógeno básico al que está enlazado por lo menos un radical que contiene una cadena de éter poliglicólico, a cuyo efecto la molécula contiene por lo menos tres grupos



(preferiblemente grupos $-CH_2-CH_2-O-$) y por lo menos cuatro átomos de carbono que no pertenecen a un grupo de esta naturaleza, por ejemplo con adición de un compuesto de nitrógeno de fórmula



en la que significan

R un radical hidrocarburo alifático, preferentemente no ramificado, con por lo menos 12, preferentemente 16 - 22 átomos de carbono,

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

p, q y r números enteros, a cuyo efecto la suma p + q + (m-1)(r-1) es de por lo menos 3 y, preferentemente, 6 a 20.

260123

Las tinturas y estampaciones obtenibles con los nuevos colorantes por regla general se distinguen por excelente rendimiento, por la uniformidad y, particularmente, comparadas con las coloraciones respectivas, obtenidas por cromación posterior, a menudo, por la pureza de sus tonos de color, por una buena solidez a cloro y luz y, ante todo, por buena solidez al frote y buena solidez al almacenamiento, mientras que sus solideces a la humedad generalmente corresponden a las de las tinturas obtenibles con colorantes análogos, exentos de grupos de ácido sulfónico, las más de las veces más difícilmente accesibles.

En los ejemplos siguientes, 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.

E J E M P L O 1.

42,4 partes del colorantes preparado mediante copulación de 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno diazotado con ácido 1-oxinaftalin-5-sulfónico son disueltas con adición de 20 partes en volumen de solución de hidróxido sódico concentrada en 600 partes de agua y calentadas a 60°. Después de la adición de 100 partes en volumen de una solución de sulfato de cobalto que contiene 3% de cobalto es aumentada la temperatura de la mezcla a 80° y se continúa agitando durante tanto tiempo hasta que ya no se puede comprobar ningún colorante de partida. De la solución es segregado el complejo de cobalto resultante mediante adición de cloruro sódico y neutralización con ácido acético, filtrando y secando. Representa un polvo oscuro que es soluble en agua y que tiñe la lana según el procedimiento descrito en el

260723

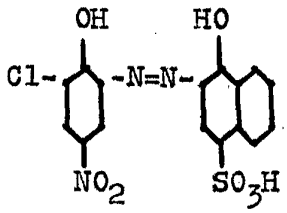
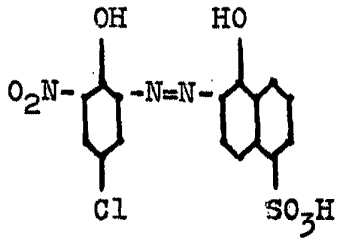
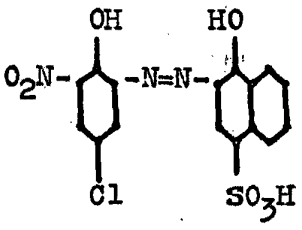
ejemplo 3 en uniformes tonos de rojo burdeos de muy buenas propiedades de solidez.

E J E M P L O 2.

42,4 partes del colorante preparado mediante copulación de 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno diazotado con ácido 1-oxinaftalin-5-sulfónico son disueltas en 600 partes de agua y 10 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y hervidas al reflujo durante tres horas después de la adición de 120 partes de una solución de cromosalicilato sódico con un contenido de cromo de 2,6%. Después de este tiempo está terminada la cromación. El colorante es segregado por adición de cloruro sódico y ácido acético, filtrado y secado. Representa un polvo oscuro hidrosuluble que se disuelve en solución de carbonato sódico y en agua, dando un color violeta y que tiñe la lana con arreglo al procedimiento descrito en el ejemplo 3 en tonos grises que tiran a violeta, de muy buena solidez a luz y lavado.

Si se metaliza, en vez de los monoazocolorantes indicados en los ejemplos anteriores los colorantes mencionados en la table siguiente (columna I) del modo correspondiente, entonces se obtiene compuestos de complejo 1:2 de cromo o de cobalto que tiñen la lana según el procedimiento indicado en el ejemplo 3 en los matices mencionados en la columna III de la tabla siguiente.

260723

	I	II	III
1		Cr	violeta que tira a rojo
2	"	Co	burdeos
3		Cr	azul marino
4	"	Co	burdeos
5		Cr	azul marino
6	"	Co	violeta

E J E M P L O 3.

En un baño tintóreo que contiene en 3000 partes de agua 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 6 partes de ácido acético al 40%, 0,5 partes del producto de acumulación, descrito más adelante bajo A, a base de oleilamina y óxido de etileno, y 2 partes del complejo de cobalto des-

260723

crito en el ejemplo 1, son introducidas a 50 - 80° 100 partes de hilo de lana para labores. En el transcurso de media hora es calentado el baño a temperatura de ebullición y entonces es teñido durante una hora hirviendo. Seguidamente, la lana es enjuagada y secada. Se obtiene una tintura uniforme de rojo burdeos.

A. La preparación del producto de acumulación de óxido de etileno.

100 partes de oleilamina técnica son mezcladas con 1 parte de sodio finamente dispersado y calentadas a 140°, después de lo cual se introduce óxido de etileno a 135 - 140°. Tan pronto que el óxido de etileno es rápidamente recogido se disminuye la temperatura reaccional a 120 - 125° y se continúa introduciendo óxido de etileno hasta la absorción de 113 partes de óxido de etileno. El producto reaccional así obtenible es prácticamente soluble claramente en agua.

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.

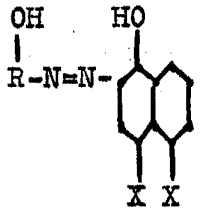
= 7 =

260723

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1ª Procedimiento para la preparación de nuevos azocolorantes que contienen cromo y cobalto, caracterizado porque monoazocolorantes que contienen grupos de ácido sulfónico de fórmula general



en la que significan

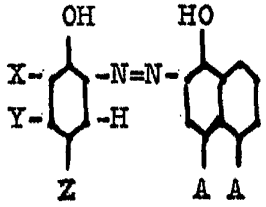
R un radical benceno que lleva el grupo hidroxilo en posición vecina al puante azoico y que presenta dos substituyentes no hidrosolubilizadores, una

X hidrógeno, y la otra

X un grupo de ácido sulfónico,

son tratados de tal modo con medios que desprenden cromo o cobalto que se forman compuestos de complejos 1:2 metálicos.

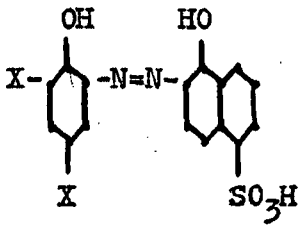
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de monoazocolorantes de fórmula



260723

en la que significan una
A hidrógeno, la otra
A un grupo SO_3H, uno de los símbolos
X, Y y Z un átomo de hidrógeno, y los dos otros dos substituyentes diferentes, no ionógenos, por ejemplo bromo o cloro, grupos nitro, alcoxi, alkilo, o acilamino.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de monoazocolorantes de fórmula



en la que una X significa un grupo nitro y la otra X un átomo de cloro.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza como medios que ceden cromo compuestos de cromo complejos de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza como medios que ceden cobalto sales sencillas del cobalto bivalente.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se lleva a cabo el tratamiento con los medios que ceden cromo y cobalto en medio alcalino.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza por molécula de monoazocolorante una cantidad que contien menos que un átomo de cobalto o de cromo de un medio que cede metal.

8. Procedimiento para la preparación de nuevos azocolorantes que contienen cromo y cobalto.

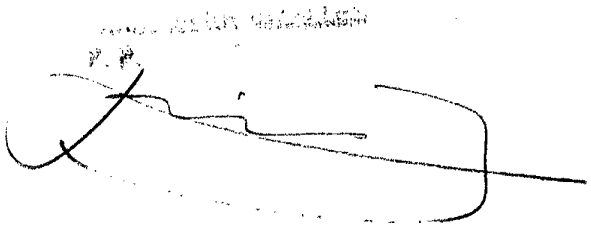
260723

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 31 de agosto de 1960.

5. CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.



R/pp.

tr:jpt.