



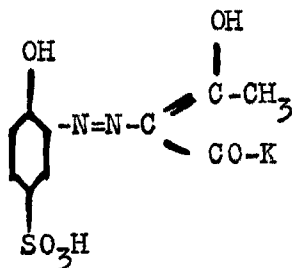
261445

en la que significa

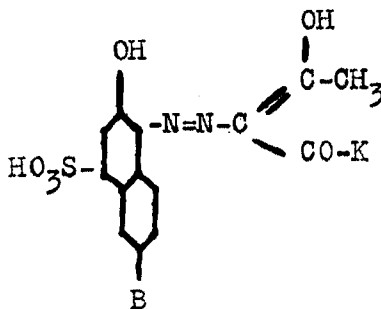
- R un radical de benceno o de naftalina que lleva el grupo hidroxilo en posición vecina al punte azoico y no en posición vecina a un grupo de ácido sulfónico, y
5. K el radical, enlazado por el átomo de nitrógeno, de una amina cíclica, primaria o secundaria, que debe presentar un grupo SO_3H , si R no contiene ningún grupo de esta naturaleza.

Complejos particularmente valiosos son obtenidos, si

10. se utiliza como sustancias de partida de la definición mencionada, colorantes monoazoicos de fórmula



o de fórmula



en las que significan

- K un radical arilido, eventualmente hidrogenado, o un radical de morfolido, y
15. B un átomo de hidrógeno, o un grupo nitro.

Los monoazocolorantes correspondientes a la fórmula anterior que en el presente procedimiento sirven como sustancias de partida, pueden ser obtenidos, a base de o-oxidia-



2814435

zocompuestos que contienen grupos de ácido sulfónico, de la serie bencénica o de la serie de las naftalinas, cuyo grupo de ácido sulfónico no se encuentra en posición vecina al grupo hidroxilo, mediante copulación con amidas de ácido acetoacético con radical de amida cíclico, o mediante copulación de compuestos diazoicos exentos de grupos de ácido sulfónico con arilidas que contienen grupos de ácido sulfónico del ácido acetacético.

5.

Como ejemplos de oxidiazocompuestos que son utiliza-

10.

bles para la preparación de los monoazocolorantes que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, se indica aquellos que son obtenibles, partiendo de las aminas siguientes:

Acido 6-nitro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico,

15.

ácido 5-nitro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico,

ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibencen-5-sulfónico,

ácido 4-metil-2-amino-1-oxibencen-5-sulfónico,

ácido 6-cloro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico,

ácido 6-acetilamino-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico; además

20.

ácido 2-amino-1-oxibencen-5-sulfónico,

ácido 2-amino-1-oxinaftalin-5-sulfónico,

ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico, y

ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico, pero particularmente,

25.

ácido 2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico, así como

aminas no sulfonadas (vg. 2-amino-1-oxibenceno, 4-cloro- o

4-metoxi-2-amino-1-oxibenceno, 6-nitro-4-cloro-2-amino-1-oxi-

benceno, 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno), cuyos diazocompuestos

han de ser copulados solamente con arilidas de ácido aceto-

30.

acético que contienen grupos de ácido sulfónico.

261445



Como amidas de ácido acetoacético con radicales de amida se menciona:

- Morfolida o piperidida de ácido acetoacético,
anilida o ciclohexilamida de ácido acetoacético,
5. N-metil- o N-etilanilida de ácido acetoacético,
o-, m- o p-cloranilida de ácido acetoacético,
o-, m- o p-metoxianilida de ácido acetoacético,
1-acetoacetilamino-2-metil-5-metoxibenceno,
1-acetoacetilamino-2-metoxi-5-metilbenceno,
10. 1-acetoacetilamino-2,5-dimetoxibenceno,
1-acetoacetilamino-2,5-dimetoxi-4-clorobenceno,
1-acetoacetilaminobencen-3- o -4-sulfamida,
2- o 1-acetoacetilaminonaftalina,
1-acetoacetilamino-tetra- o -decahidronaftalina,
15. además ácidos acetoacetilaminobencensulfónicos y ácidos acetoacetilaminonaftalinmono- o -disulfónicos y ácidos acetoacetilaminobenzoicos.

- La copulación de los o-oxidiazocompuestos con las amidas de ácido acetoacético puede llevarse a cabo según métodos usuales, de por sí conocidos, por ejemplo en medio neutro hasta alcalino, por ejemplo en presencia de acetato sódico.
- 20.

- La transformación según el invento de los colorantes en compuestos de cobalto puede tener lugar con colorantes como están presentes en la mezcla de copulación. También puede efectuarse con el colorante filtrado, o con el purificado mediante redisolución.
- 25.

- Como medios que ceden cobalto son utilizadas preferentemente sales que contienen el cobalto como catión, como por ejemplo acetato de cobalto o sulfato de cobalto. En algunos casos es ventajoso el empleo de compuestos metálicos complejos
- 30.



261445

por ejemplo en forma de complejos de ammina-metal, como sulfatos de tetramina de cobalto, a base de amoníaco, piridina o monoetanolemina, o bien en forma de compuestos que contienen el cobalto en enlace complejo en el anión, por ejemplo compuestos de cobalto complejos de las sales alcalinas de ácidos aminocarboxílicos alifáticos o ácidos oxicarboxílicos, por ejemplo del glicocol, del ácido láctico y, ante todo, del ácido tartárico, como tartrato de cobalto sódico.

- 5.
10. El tratamiento de los monoazocolorantes obtenidos con arreglo a las indicaciones anteriores, con medios que ceden cobalto pueden tener lugar según métodos de por sí conocidos, por ejemplo mediante calentamiento a temperaturas de entre 50 y 120° en vaso abierto, por ejemplo bajo enfriamiento de reflujo, o eventualmente en vaso cerrado bajo presión, a cuyo efecto las condiciones del pH están dadas por la naturaleza del procedimiento de metalización seleccionado.

- 15.
20. En caso deseado pueden ser adicionadas en la metalización substancias ulteriores, por ejemplo sales de ácidos orgánicos, bases, disolventes orgánicos, como alcohol, o ulteriores medios que fomentan la formación de complejos. En cuanto a la selección del procedimiento de metalización por regla general, basta con los colorantes que entran en consideración aquí, una duración más breve de tratamiento a una temperatura de 70 - 90° con sales, como acetatos o sulfatos.

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

30. Estos nuevos productos son obtenidos también, si en

261445



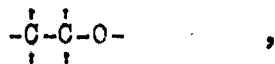
lugar de los colorantes o,o'-dioximonoazoicos correspondientes a la fórmula general (1) son tratados los correspondientes colorantes o-alcoxi- u o-aciloxi-o'-oximonoazoicos con los medios indicados que ceden cobalto bajo tales condiciones que es disociado el grupo alkilo, o bien acilo de la agrupación o-alcoxi, o bien o-aciloxi-o'-oxiazolica.

5.

Los nuevos colorantes que contienen cobalto son bien solubles en agua. Son apropiados para la tintura de las materias más diversas, pero ante todo para teñir materiales animales, como seda, cuero, pero asimismo para la tintura y estampación de fibras sintéticas a base de superpoliamidas o superpoliuretanos. Son particularmente apropiados 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 ligado por lo menos un radical que contiene una cadena de éter poliglicólico, a cuyo efecto la molécula contiene por lo menos tres grupos

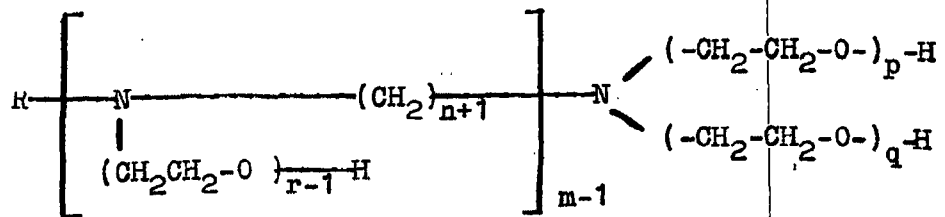
10.

15.



(preferentemente grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) 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

20.





261445

en la que significan

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

5. m y n números enteros por valor de a lo sumo 2, y p, q y r números enteros, a cuyo efecto la suma de $p + q + (m-1)(r-1)$ es de por lo menos 3 y preferentemente 6 a 20.

10. Las tinturas y estampaciones obtenibles con los nuevos colorantes, por regla general se distinguen por excelente rendimiento, por la homogeneidad y, en general, por la pureza de sus tonos de color, por una buena solidez a cloro y luz y, ante todo por una buena solidez a frote y una buena solidez al almacenamiento, en tanto que sus solideces a

15. humedad por regla general corresponden a las de las tinturas obtenibles con colorantes análogos, exentos de grupos de ácido sulfónico, las más de las veces más difícilmente accesibles.

20. 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.

25. 42,2 partes del colorante preparado mediante copulación de ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico diazotado con anilida de ácido acetoacético son suspendidas en 1000 partes de agua de 60° y llevadas a disolución mediante adición de 25 partes en volumen de solución de hidróxido sódico. Después de la adición de 110 partes en volumen de una solución de sulfato de cobalto 1-n, la mezcla es calentada a 80° bajo agitación. Después de terminada la cobaltación, el complejo de

30.



261445

5. cobalto puede ser segregado ampliamente mediante la adición de cloruro sódico y/o por neutralización con ácido acético. Es separado por filtración y representa, secado, un polvo pardo que tiñe la lana según el método indicado en el ejemplo 2 en tonos saturados amarilloparduscos de muy buenas propiedades de solidez.

10. Si se metaliza de modo respectivo, en lugar del monoazocolorante indicado en el ejemplo anterior, los colorantes mencionados en la tabla siguiente (columna I), entonces se obtiene compuestos de complejo de cobalto, que tiñen la lana según el procedimiento indicado en el ejemplo 2, en los matices mencionados en la columna II de la tabla siguiente

	I	II
1		amarillo
2		amarillo



261445

	I	II
3		<p>anaranjado amarillento</p>
4		<p>pardo</p>
5		<p>amarillo</p>
6		<p>amarillo que tira a pardo</p>
7		<p>amarillo</p>



26144

	I	II
8		<p>amarillo que tira a pardo</p>

E J E M P L O 2.

En un baño tintóreo a base de 3000 partes de agua, 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 6 partes de ácido acético al 40%, 0,5 partes del producto de acumulación a base de oleilamina y óxido de etileno, y 2 partes del complejo de cobalto descrito en el ejemplo 1, son introducidas a 50-80° 100 partes de hilo de lana para labores. En el transcurso de media hora el baño es calentado a temperatura de ebullición, siendo seguidamente teñido durante una hora hirviendo. Entonces la lana es enjugada y secada. Se obtiene una tintura amarillopardusca homogénea.

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

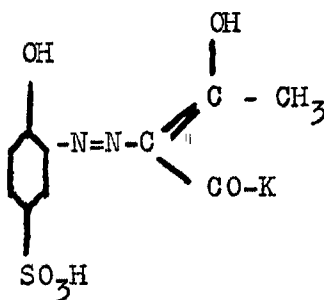
100 partes de oleilamina técnica son mezcladas con 1 parte de sodio finamente dispersado y calentadas a 140°, después de lo cual se introduce óxido de etileno a 135 - 140°. Tan pronto que el óxido de etileno es rápidamente absorbido, se hace bajar la temperatura reaccional a 120 - 125° y se continúa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



261445

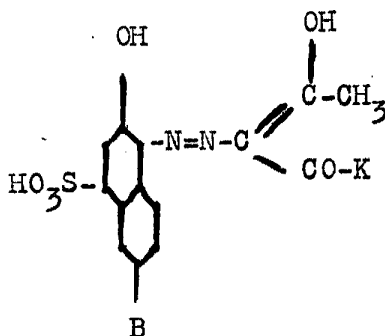
en la que significan

- R un radical de benceno o de naftalina que lleve el grupo hidroxilo en posición vecina al punto azoico y no en posición vecina a un grupo de ácido sulfónico, y
- 5.
- K el radical enlazado por el átomo de nitrógeno de una amina cíclica, primaria o secundaria, que debe presentar un grupo SO_3H , si R no lo contiene.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de monoazocolorantes de fórmula
- 10.

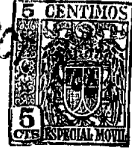


en la que K significa un radical de arilida, eventualmente hidrogenado, o el radical de morfolida.

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



261445



en la que B significa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro y K un radical de arilida, eventualmente hidrogenado.

5. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque se utiliza monoazocolorantes que presentan un solo grupo de ácido sulfónico.

5. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza como medios que ceden cobalto sales sencillas de cobalto bivalente.

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

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

8. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos que contienen cobalto.

20. 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 3 de Octubre de 1960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

P. a.

JAIÑE ISERA MIRALLES

P. P.