



264105

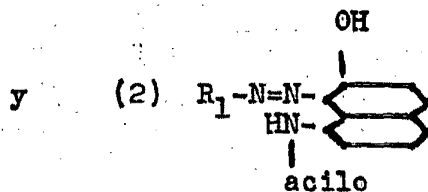
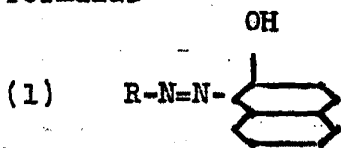
P A T E N T E
 D E
 I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a valiosos nuevos colo-
 rantes azoicos que contienen metal, los cuales contienen un
 átomo de cromo o de cobalto en enlace complejo con dos molé-
 culas de diferentes monoazocolorantes, haciendo reaccionar con
 5. mezclas de dos distintos monoazocolorantes metalizables de las
 fórmulas





264105

en las que significan:

5. R y R₁ radicales de o-oxibenceno que contienen grupos nitro, que están exentos de grupos hidrosolubilizadores y en las que el radical acilo está libre de grupos de ácido sulfónico y de grupos de ácido carboxílico, si bien por lo demás pueden estar constituidos potestativamente,

10. medios que ceden cobalto y, ante todo, cromo, de tal manera que se originan azocolorantes que contienen metal que por molécula de monoazocolorante contienen en enlace complejo menos que un átomo de metal.

15. Los monoazocolorantes que en el presente procedimiento sirven como sustancias de partida, correspondientes a la fórmula (1) antes indicada, pueden ser obtenidos, copulando o-oxidiazocompuestos que contienen grupos nitro, de la serie bencénica, que están libres de grupos hidrosolubilizadores como por ejemplo del grupo de ácido carboxílico, de ácido sulfónico, de sulfato, de amida de ácido sulfónico o de alcansulfonilo, con 2-oxinaftalina.

20. Al efecto pueden utilizarse como compuestos o-oxidiazocicos que contienen grupos nitro, asimismo, tales que contienen aún substituyentes ulteriores no hidrosolubilizadores, como átomos de halógeno (por ejemplo cloro), grupos alkilo (vg. metilo), grupos alcoxi (vg. metoxi), grupos nitro, grupos -CO-alkilo (vg. -CO-CH₃), grupos acilamino (vg. acetilamino). Por lo tanto pueden entrar en consideración por ejemplo los diazocompuestos a base de las siguientes o-oxiaminas de la serie bencénica:

25.



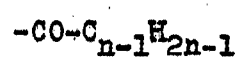
264105

- 4-, 5- o 6-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
- 6-acetilamino-4-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
- 5- o 6-nitro-4-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
- 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
- 6-nitro-4-metil-2-amino-1-oxibenceno,
- 4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
- 6-nitro-4-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
- 5-nitro-3-amino-4-oxi-acetofenona,
- 4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenceno.

Los monoazocolorantes correspondientes a la fórmula (2), antes indicada, que en el presente procedimiento igualmente sirven de sustancias de partida, pueden ser obtenidos, copulando o-oxidiazocompuestos que contienen grupos nitro, de la naturaleza que acaba de ser descrita, con 1-acilamino-7-oxinaftalinas, cuyos radicales acilo tienen que ser libres de grupos de ácido sulfónico y de grupos de ácido carboxílico, si bien por lo demás pueden estar constituidos potestativamente. Tales radicales acilo son por ejemplo los de la serie aromática, como el radical benzóilo, el radical bencensulfo- nilo, o preferentemente aquellos de fórmula general

5.

10.



en la que n significa un número entero por el valor de 1 hasta 4. Por 1-acilamino-7-oxinaftalinas han de entenderse aquí también ésteres N-(7-oxinaftil)-carbámicos. Como ejemplos para 1-acilamino-7-oxinaftalinas han de mencionarse:

15.



18 E

264105

5. 1-formilamino-7-oxinaftalina,
1-acetilamino-7-oxinaftalina,
1-propionilamino-7-oxinaftalina,
1-n-butirilamino-7-oxinaftalina,
metil- o etiléster N-(7-oxinaftil-1)-carbámico,
éster N-(7-oxinaftil-1)-carbámico del monometiléter
glicólico,
amida de ácido N-(7-oxinaftil-1)-carbámico,
1-benzoilamino-7-oxinaftalina
10. 1-bencensulfonil- o toluensulfonilamino-7-oxinaftalina,
dimetilaminosulfonil-7-oxinaftalina,
metansulfonilamino-7-oxinaftalina.

15. La copulación de los compuestos o-oxidiazoicos con la 2-oxinaftalina, o bien las 1-acilamino-7-oxinaftalinas puede llevarse a cabo según los métodos usuales, de por sí conocidos, preferentemente en medio alcalino, por ejemplo en un medio que contiene un carbonato alcalino, hasta alcalihidróxido alcalino.

20. Después de terminada la reacción de copulación los colorantes para la metalización pueden ser segregados fácilmente de la mezcla de copulación, por ejemplo, separándolos mediante filtración, puesto que por falta de grupos hidrosolubilizadores son solamente poco solubles en agua. Convenientemente son utilizados como torta de filtración sin secado intermedio. En algunos casos es posible también llevar a cabo el tratamiento con los medios que ceden cobalto o cromo, sin segregación intermedia, directamente en la mezcla de copulación.

25.



264105

5. Las mezclas a metalizar de dos de tales colorantes pueden ser obtenidas, no sólo mediante mezclado de los colorantes individuales, sino también por ejemplo, copulando dos moles de uno de los compuestos o-oxidazoicos que contienen grupos nitro y que son libres de grupos hidrosolubilizadores, antes mencionados, con 1 mol respectivamente de 2-oxinaftalina y de una 1-acilamino-7-oxinaftalina, cuyo radical acilo está libre de grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico.
10. Al llevar a cabo el procedimiento, se recomienda por regla general, utilizar por una mezcla de aproximadamente 1 mol respectivamente de dos diferentes colorantes, una cantidad de un medio que cede metal que contiene aproximadamente un átomo-gramo de cromo o de cobalto, y/o llevar a cabo la metalización en medio débilmente ácido hasta alcalino. Por lo tanto resultan bien apropiados para llevar a cabo el procedimiento también aquellos medios que ceden metal que son estables en medio alcalino, como compuestos de cobalto, o, preferentemente, de cromo de ácidos oxi- o dicarboxílicos alifáticos, o de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos que contienen el metal en enlace complejo. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos pueden ser indicados entre otros ácido láctico, ácido cítrico y, particularmente ácido tartárico; como ácido dicarboxílico el ácido oxálico, mientras que de los ácidos oxicarboxílicos aromáticos han de ser mencionados los de la serie bencénica, como el ácido 4-, 5- o 6-metil-1-oxibencen-2-carboxílico y, ante todo, el ácido 1-oxibencen-2-carboxílico, no ulteriormente substituído. Como medios que ceden cobalto, no obstante son utilizados preferentemente sales de cobalto sencillas, como
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



264105

18

sulfato de cobalto, o eventualmente hidróxido de cobalto recién precipitado. Con estas sales de cobalto sencillas puede ser llevado a cabo el tratamiento según la invención de los monoazocolorantes de partida, igualmente en medio débilmente ácido.

5.

La transformación de los colorantes en los compuestos de cromo o de cobalto complejos tienen lugar, ventajosamente en caliente, en vaso abierto o bajo presión, por ejemplo a temperatura de ebullición de la mezcla reaccional, eventualmente en presencia de adiciones apropiadas, por ejemplo en presencia de sales de ácidos orgánicos, de bases, de disolventes orgánicos, como por ejemplo monometiléter glicólico, etanol, o n-butanol, o medios ulteriores que fomentan la formación de complejos.

10.

Los complejos de cromo obtenibles según el procedimiento mencionado al principio también pueden ser preparados según una modificación de este procedimiento, transponiendo entre sí un monoazocolorante exento de metal y uno que contiene cromo que por molécula de colorante contiene aproximadamente un átomo de cromo en enlace complejo, a cuyo efecto se selecciona los dos colorantes de tal manera que uno contenga como azocomponente la 2-oxinaftalina, el otro una 1-acilamino-7-oxi-naftalina.

15.

20.

Los compuestos metálicos de monoazocolorantes que en este procedimiento modificado sirven como sustancias de partida que contienen por molécula de colorante un átomo de cromo en enlace complejo, son llamados complejos 1:1 que pueden ser preparados según métodos usuales de por sí conocidos, por ejemplo, transponiendo los monoazocolorantes exentos de metal pesado que forma complejos en medio ácido con un exceso de una sal de cromo, por ejemplo preferentemente de una sal

25.

30.

264105 18 ENE



5. del cromo trivalente, como sulfato de cromo, o fluoruro de cromo, a temperatura de ebullición, o eventualmente a temperaturas que rebasan 100°C. Si se somete en vez de los colorantes o,o'-dioximonoazoicos de la definición indicada al principio, correspondientes colorantes o-alcoxi-o'-oximonoazoicos a una cromación desalkiladora, se llega a los mismos complejos 1:1 que sirven según este procedimiento modificado como sustancias de partida. Para la transformación de los colorantes exentos de metal en los complejos 1:1 es recomendable, por regla general, efectuar la metalización en presencia de disolventes orgánicos, por ejemplo alcohol o piridina.

10. La transposición de los complejos 1:1 así obtenibles con los colorantes exentos de metal tiene lugar convenientemente en medio acuoso, neutro hasta débilmente alcalino, a temperatura ordinaria o aumentada. Por regla general es recomendable transponer entre sí cantidades aproximadamente equivalentes del complejo 1:1 que contiene cromo y del colorante libre de metal.

15. Los nuevos productos obtenibles según el procedimiento transcrito al principio y la modificación del mismo, son compuestos metálicos que contienen un átomo de cromo o de cobalto en enlace complejo en dos moléculas de diferentes monoazocolorantes que ambos contienen un radical o-oxibenceno que contiene grupos nitro libre de grupos hidrosolubilizadores, el cual con uno está copulado con 2-oxinaftalina, con el otro con una 1-acilamino-7-oxinaftalina en la que el radical acilo tiene que estar libre de grupos de ácido sulfónico y de grupos de ácido carboxílico, pudiendo estar constituido por lo demás potestativamente.

20.

25.

30.



5. Mezclas de tales complejos mixtos que contienen metal pueden ser preparadas según el procedimiento transcrito al principio, o bien la modificación del mismo, haciendo reaccionar medios que ceden cromo o cobalto de la naturaleza caracterizada, simultáneamente con dos o varias de las mezclas de colorantes definidas al principio, o bien transponiendo simultáneamente un complejo 1:1 que contiene cromo, con dos o varios colorantes exentos de metal, o bien dos o varios complejos 1:1 que contienen cromo con un colorante exento de metal, en proporciones cuantitativas convenientes.

10.

15. Los nuevos complejos mixtos que contienen cromo o cobalto, obtenibles según el procedimiento anterior son insolubles en agua, en cambio solubles en acetona y alcohol. Por lo tanto, son apropiados para la tintura de lacas, barnices, masas artificiales y, particularmente, para el teñido de hilatura de seda al acetato, ya que presentan un excelente valor de filtración. Se prestan también, ante todo, muy bien para la tintura de fibras poliamídicas y de poliuretano, particularmente de la fibra de superpoliamida producida a base de ácido 11-amino-undecánico-(1), a cuyo efecto se utiliza una suspensión acuosa, débilmente alcalina, neutra o débilmente ácida. Las tinturas obtenidas con los colorantes antes citados se distinguen por elevada solidez a la luz, solidez al sobreteñido, y buenas solidez generales.

20.

25. 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. Partes en volumen significan cc si las partes (en peso) significan g, o bien l, si las partes (en peso) significan Kg. 1 mol significa, como es usual en gene-

30.



ral, el número de gramos correspondiente al peso molecular. Aumentos de las composiciones iniciales aquí indicadas, por ejemplo tanto hasta el 10 o hasta 1000, resultan desde luego posibles sin más dificultad. Si los colorantes a utilizar como sustancias de partida no se presentan en forma pura, por ejemplo como ácidos de colorante exactamente definidos, o sales de colorantes, sino por ejemplo contienen a consecuencia de la segregación mediante precipitación por sal, aun sustancias ajenas que con respecto a la reacción presente prácticamente no estorban, pueden ser utilizados con buen éxito normalmente en esta forma. Pero entonces es indicado determinar su contenido en colorante puro según cualquier método conocido, por ejemplo mediante titulación del grupo azo.

5.

10.

15.

EJEMPLO 1.

17 partes del colorante obtenido a base de 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno y 2-oxinaftalina, y 20 partes del colorante obtenido a base de 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno y 1-acetilamino-7-oxinaftalina, son agitadas en 250 partes de agua, 250 partes de alcohol butílico secundario y 100 partes en volumen de solución de cromo-salicilato sódico con un contenido en Cr_2O_3 de 3,8 g por 100 cc y hervidas durante 8 horas al reflujo. Seguidamente el alcohol butílico es separado mediante destilación con vapor de agua y el colorante cromado es separado por filtración. Representa secado un polvo negro insoluble en agua, fácilmente soluble en alcohol y acetona, el cual, disuelto en nitrolaca, suministra sobre bases apropiadas tinturas grises que tiran a verde, sólidas a la luz.

20.

25.

26410518 EN



EJEMPLO 2.

5. 18 partes del colorante obtenido a base de 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno y 2-oxinaftalina, y 15,4 partes del colorante obtenido a base de 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno y 1-acetilamino-7-oxinaftalina, son amasadas con 1000 partes de agua y 120 partes en volumen de solución de cromo-salicilato sódico con un contenido en Cr_2O_3 de 3,8 g por 100 cc y calentadas dentro de una hora a $90-95^\circ$. Al efecto el pH es mantenido continuamente entre 7 y 7,5 mediante adición de solución de hidróxido sódico diluída. Después de una agitación durante 2 horas a $90-95^\circ$ está terminada la cromación. 10. Se adiciona 100 partes de ácido acético al 40%, se agita durante 2 horas ulteriores a $90-95^\circ$ y se separa el colorante por filtración. El complejo de cromo obtenido de este modo representa 15. un polvo negro insoluble en agua, fácilmente soluble en acetona y alcohol que, disuelto en nitrolaca, da sobre bases apropiadas pinturas negras grisáceas.

20. Si se metaliza en lugar de los monoazocolorantes indicados en el ejemplo anterior, respectivamente 1 mol de los colorantes indicados en la columna I y II de la siguiente tabla con aproximadamente un átomo-gramo del metal indicado en la columna III, entonces se obtiene compuestos de complejo que tienen por ejemplo nitrolacas en el matiz de color indicado en la columna IV.



264105

	I	II	III	IV
1			Cr	gris que tira a azul
2	"	"	Co	azul marino
3		"	Cr	gris que tira a azul
4	"	"	Co	pardo-violado
5	"		Cr	gris que tira a violeta
6	"	"	Co	pardo violado
7			Cr	gris que tira a violeta
8			Cr	gris que tira a verde
9	"	"		pardo-violado



264105

	I	II	III	IV
10			Cr	gris que tira a violeta
11	"	"	Co	pardo-violado
12	"		Cr	gris que tira a violeta
13	"	"	Co	pardo-violado
14	"		Cr	gris que tira a violeta
15			Cr	gris que tira a violeta
16	"	"	Co	pardo-violado



18 E

264105

E J E M P L O 3.

5. 9,5 partes del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-metoxibenceno diazotado y 1-acetilamino-7-oxinaftalina, y 8 partes del colorante de 5-nitro-2-amino-1-metoxibenceno diazotado y 2-oxinaftalina, son amasadas en 400 partes de metilglicol y la mezcla es calentada al reflujo durante varias horas después de la adición de 5 partes en volumen de una solución de hidróxido sódico al 30% y 8 partes de acetato de cromo cristalizado. Después del enfriamiento el complejo mixto de cromo que se ha formado bajo simultánea desalkilación es precipitado mediante adición de agua, separado por filtración y secado. Representa un polvo negro insoluble en agua que se disuelve en alcohol o acetona, dando color negro azulado. Una solución en nitrolaca da sobre bases apropiadas tinturas grises que tiran a azul, sólidas a la luz.
- 10.
- 15.

E J E M P L O 4.

20. 18 partes del complejo de cromo del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno diazotado y beta-naftol, que contiene 1 molécula de cromo por molécula de colorante, son disueltas con 18 partes del colorante a base de 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno diazotado y 1-acetilamino-7-oxi-naftalina en 300 partes de alcohol etílico y la mezcla es hervida después de la adición de 20 partes de acetato sódico durante 3 horas al reflujo. A continuación el alcohol es separado mediante destilación, el colorante es separado por filtración y secado. Representa un polvo negro insoluble en agua que se disuelve en celulosa o acetona con color negro azulado. Una solución en nitrolaca suministra sobre bases adecuadas pinturas grises que tiran a azul, sólidas a la luz.
- 25.



264105

EJEMPLO 5.

1 parte del colorante preparado según el ejemplo 1 es disuelta en 100 partes de acetona; la solución obtenida es filtrada y vertida en una solución igualmente filtrada de 5. 60 partes de acetilcelulosa comercial en 300 partes de acetona. La mezcla es transformada mediante agitación durante 6 horas en una solución homogénea. Esta es dejada reposar y concentrada mediante evaporación de la acetona hasta a un contenido en acetilcelulosa de un aproximadamente 20%. Segui- 10. damente es hilada en la corriente de aire caliente en un aparato de hilar de laboratorio en una madeja de 5 hilos de a 4 dineros aproximadamente cada uno. La seda artificial obtenida tiene un color gris que tira a verde, de buenas propiedades de solidez.

15. 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 que- 20. dar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



264105

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el radical o-oxibenceno que contiene grupos nitro de los monoazocolorantes mencionados en la reivindicación 1, contiene aun ulteriores substituyentes no hidrosolubilizadores.
5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el radical de 1-acilamino-7-oxinaftalina de los monoazocolorantes mencionados en la reivindicación 1 contiene como grupo acilo un radical benzoilo o preferentemente, un radical de fórmula general $-CO-C_{n-1}H_{2n-1}$ en la que n significa un número entero por el valor de 1 a 4.
10. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza colorantes que están exentos de grupos que contienen azufre.
15. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza mezclas que contienen ambos monoazocolorantes indicados en aproximadamente la proporción molecular 1:1.
20. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se selecciona como medio que cede metal un medio que cede cromo.
25. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza como medio que cede cromo un compuesto de cromo que contiene un ácido o-oxicarboxílico aromático, preferentemente el ácido 1-oxibencen-2-carboxílico en enlace complejo.
30. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se transpone una cantidad que contiene aproximadamente un átomo-gramo de cromo o de cobalto del medio que cede metal, con una mezcla que contiene aproximadamen-



264105

te 1 mol respectivamente de ambos monoazocolorantes.

5. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se transpone entre sí un monoazocolorante metalizable exento de metal y uno que contiene cromo que por molécula de colorante contiene un átomo de cromo en enlace complejo, a cuyo efecto se selecciona ambos monoazocolorantes de tal manera que uno contiene como componente azoico la 2-oxinaftalina, el otro una 1-acilamino-7-oxinaftalina.

10. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se transpone el o,o'-dioximonoazocolorante exento de metal y el que contiene cromo, de la naturaleza caracterizado, entre sí en aproximadamente la proporción molecular de 1:1.

15. 11. Procedimiento para la preparación de azocolorantes que contienen metal.

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 18 de Enero de 1961.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.
JANAE ICERN MIRALLES
P.P.

tr:pt
mr.
pp.
rm.