

28 SEP. 1963

P.- 24.726



"E. 138"

288476

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 29 de mayo de 1963, con el número 288.476

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI ACHA S.p.A.,
entidad italiana establecida en 1-2 Largo Guido Donegani,
Milán, Italia, por:

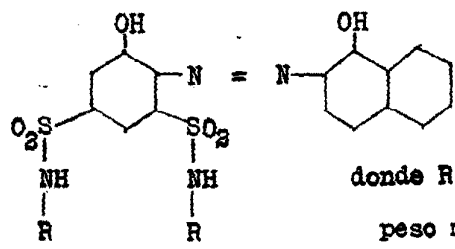
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPLEJOS
METALIZADOS"

=====

El presente invento se refiere a nuevos complejos me-
talizados mixtos. Más particularmente, se refiere a nue-
vas composiciones tintóreas, especialmente adecuadas para
teñir fibras poliamídicas sintéticas o naturales, obteni-
5 das por "cobaltación" de mezclas adecuadas de colorantes
monoazoicos. El presente invento se refiere, además, a un
procedimiento capaz de proporcionar dichas composiciones.

Se conocen colorantes azules obtenidos por metaliza-
ción en fase acuosa o en fase anhidra, respectivamente,
10 de colorantes monoazoicos del tipo:

28 SEP 1964

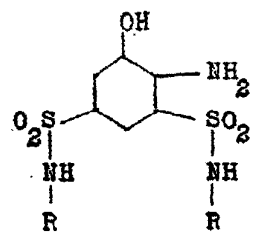


5

10

Dichos colorantes son útiles para teñir en baño neutro fibras poliamídicas sintéticas o naturales. Ahora bien, aunque, según se ha descrito en la patente italiana 594.258, los diazocomponentes que se obtienen a partir de bases y sulfamida, tal como los descritos:

15



20

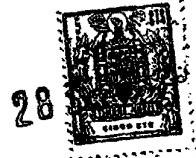
25

presentan la característica interesante de dar un monoazoico copulado en posición 2 sobre 1-naftol, sin embargo, por lo menos para algunas unidades por ciento también se produce la copulación de monoazoico en posición 4. Por consiguiente, al llegar este momento, hay que hacer una purificación sobre el monoazoico con el fin de eliminar el isómero 4. Este último, desde luego, no puede suministrar complejos metálicos estables por la metalización subsiguiente y, además, origina reserva de acetato coloreada, mientras que perjudica posiblemente la utilización del colorante.

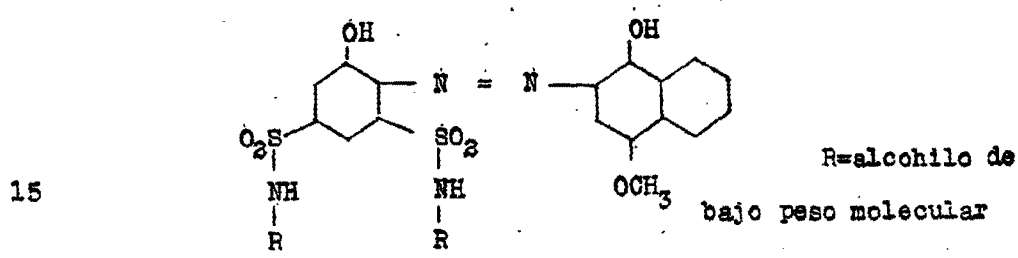
30

El monoazoico totalmente copulado en posición 2 sobre

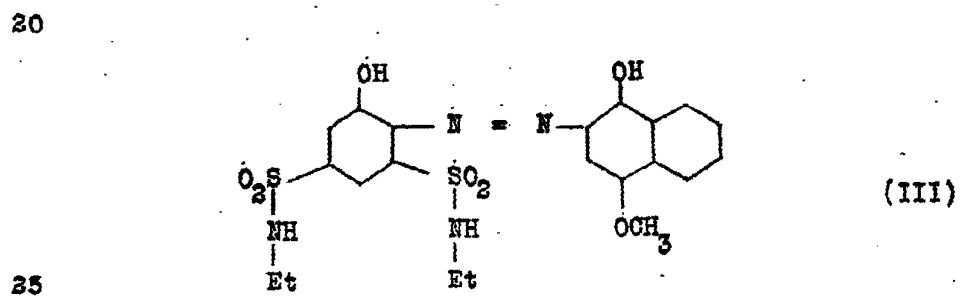
288476



el núcleo de 1-naftol puede obtenerse, por otra parte, cuando se emplea un derivado de 1-naftol que tenga ocupada la posición 4. Los sustituyentes en posición 4, tales como -Cl, -CH₃, -OC₂H₅, han dado monoazoicos completamente copulados en posición 2 que, sin embargo, después de "cobaltación", han dado lugar a colorantes no del todo satisfactorios en cuanto se refiere a tono, pureza y/o solidez. Se consiguen mejores resultados (aun cuando no sean excelentes) con sustituyente -OCH₃ en posición 4, es decir, con monoazoicos de la fórmula general:



Así, pues, el complejo de cobalto (para relación Co: monoazoico = 1,2) (IV) del monoazoico:



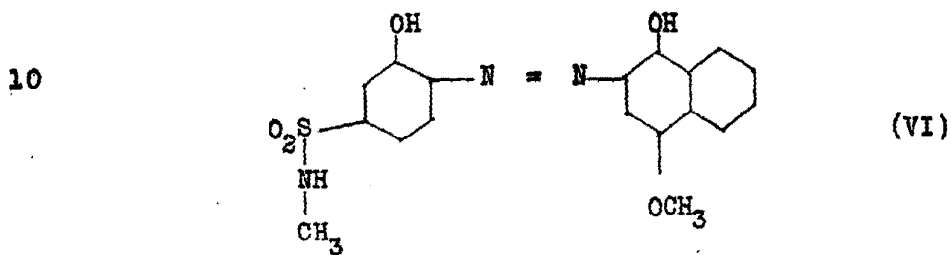
que, a su vez, se obtiene copulando en medio alcalino el diazo del 3,5-bis-N-etil-sulfamido-2-aminofenol(I) sobre el 4-metoxi-1-naftol (II), es un colorante de tono azul oscuro, de pureza y solubilidad excelentes, que tinte la

288470



lana y las fibras poliamídicas sintéticas en baño neutro; sin embargo las características de reserva de rayón y agotamiento son moderadas. Sin embargo, la solidez a la luz y a la humedad son buenas aunque son deficientes la resistencia al sudor y al "potting".

Por otra parte, el complejo de cobalto (para relación Co: monoazoico = 1:2) (VII) del monoazoico:



15 (obtenido, por ejemplo, copulando en medio alcalino el diazo de 5-N-metil-sulfamido-2-aminofenol (V) sobre 4-metoxi-1-naftol (II)) es un colorante escasamente interesante, debido al tono azul, muy rojizo y turbio que produce sobre lana y fibras poliamídicas sintéticas; tiñe en baño neutro con agotamiento excelente. Sin embargo, las propiedades de solidez son deficientes en lo que se refiere a la solidez a la luz.

20

Se ha encontrado ahora, con sorpresa, por la empresa solicitante, que, a diferencia de lo que podía esperarse, metalizando con un compuesto de Co mezclas de monoazoicos (III) y (VI) en relación molar entre 20-50 % del primero y 80-50 % del último, respectivamente, (preferiblemente con relación molar de 25 % y 75 %, respectivamente), se obtienen nuevos complejos mixtos, dotados de características notables de pureza, afinidad en baño neutro para fi-

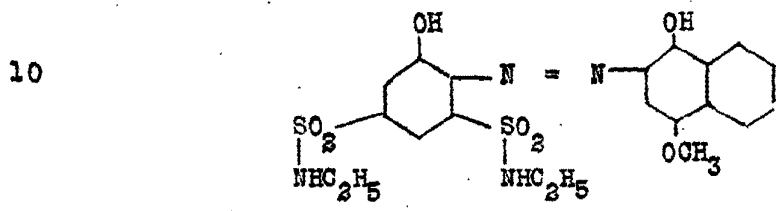
25

30

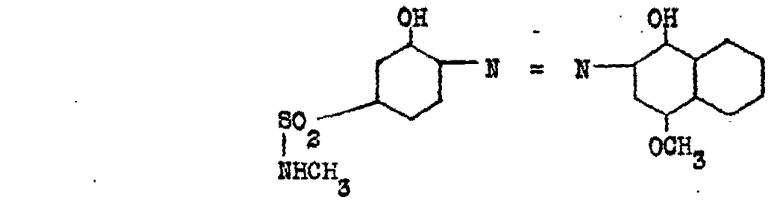


bras poliamídicas sintéticas o naturales, y efectos de reserva (algodón y rayón acetato). La solidez en húmedo, incluyendo la solidez al sudor y al "potting", así como a la luz, son igualmente buenas y más que satisfactorias.

5 Un objeto del presente invento son, pues, los complejos mixtos, constituidos por una mezcla que contiene de 20 a 50 % (preferiblemente 25 %) del monoazoico que tiene la fórmula:



15 y de 80 % a 50 % (preferiblemente 75 %) del monoazoico de fórmula:



cobaltizada, siendo la relación metal:mezcla de monoazoicos 1:2.

Otro objeto de este invento es un procedimiento para preparar dichos complejos.

25 La metalización se realiza preferiblemente en fase anhidra, mientras reacciona la mezcla de monoazoicos, previamente secada, y el agente de metalización, en una mezcla de compuestos orgánicos, tal como urea-etilenoglicol (o éteres de dicho glicol); urea-formamida; urea-dimetilformamida. Como agentes metalizantes se emplean sales de co-

30

288470



balto (acetato, sulfato, cloruro, etc.), en relación molar 1:3 con respecto a los monoazoicos.

La temperatura se mantiene entre 100 y 140° C., preferiblemente a 115-120° C. El tiempo de metalización está comprendido preferiblemente entre 30 y 120 minutos. Al final de la metalización, la masa fundida se descarga en agua o se diluye con agua, eventualmente con adición de álcalis cáusticos, y el colorante se separa después y se seca según los métodos conocidos.

O bien, puede hacerse la metalización de mezcla de monoazoicos (III) y (VI) también en fase acuosa con sales de cobalto o con complejos de cobalto de complejos orgánicos de hidroxiaácidos, a una temperatura de 50-90° C., preferiblemente 70° C., durante 1-3 horas. Pero los resultados obtenidos no son tan apreciables como cuando se aplica la metalización anhidra (principalmente la pureza y la afinidad son algo peores).

Los resultados que se consiguen de acuerdo con el presente invento, es decir, metalizando una mezcla de los dos monoazoicos (III) y (VI), no pueden conseguirse en absoluto cuando se metalizan ambos monoazoicos separadamente y se emplea la mezcla mecánica de los dos complejos obtenidos de este modo, ni siquiera cuando se varían las relaciones molares dentro de amplios límites.

Los ejemplos que se indican a continuación son ilustrativos, pero no limitativos del presente invento.

EJEMPLO 1

Se diazota indirectamente 0,025 gr. mol. de 3,5-bis-N-etil-sulfamido-2-aminofenol, a 0-5° C., vertiendo la

288470



solución de su sal sódica añadida con 1,73 gr. de NaNO_2 sobre ácido clorhídrico diluido. La diazo-suspensión se copula sobre 0,03 gr. mol. de 4-metoxi-1-naftol en medio alcalino (NaOH) a 0° - 2° C.

5 Al terminar la copulación, se separa el monoazoico (III) por salificación, o ligera acidificación, luego se filtra y se seca a 70 - 80° C. Se diazotan directamente a 0° - 5° C., 0,075 g. mol. de 5-N-metil-sulfamido-2-aminofenol. El diazo obtenido se copula sobre 0,08 g. mol. de
10 4-metoxi-1-naftol en medio alcalino (NaOH) a 0° - 2° C.

Al terminar la copulación, se separa el monoazoico (VI) acidificando ligeramente, y luego se filtra y se seca a 70° - 80° C.

Los monoazoicos (III) y (VI) así obtenidos se mezclan
15 y se metalizan con 0,051 gr. mol. de acetato de cobalto en 100 gr. de urea y 50 ml. de dimetilformamida a 120° C. durante 2 horas. La masa se descarga en 1.500 ml. de agua conteniendo 50 ml. de NaOH de 36° Be.

De la solución obtenida, se precipita el colorante
20 salificando a 10 % y retrogradación de pH mediante bicarbonato sódico, y se separa filtrando a 70° C. Después de secar, se obtiene un polvo de color azul oscuro, que tiñe las fibras poliamídicas sintéticas y naturales de color azul rojizo con muy buenas características de pureza, agotamiento y solidez a la luz y a la humedad.
25

EJEMPLO 2

Los monoazoicos (III) y (VI) obtenidos al operar según se describe en el Ejemplo 1, se ponen en suspensión
30 en 1.000 ml. de agua a 70° C., se solubilizan con 50 ml.

288476

288476



5 de NaOH de 36° Be., y se precipitan de nuevo por acidifi-
cación. Se añaden 0,052 g. mol de cloruro de cobalto (en
forma de solución conteniendo 6 % de Co), se ajusta el pH
a 9, aproximadamente, y luego se calienta a 70° C. La me-
talización transcurre rápidamente hasta ser completa. Al
cabo de 1 hora aproximadamente se añaden a la suspensión
colorante 50 ml. de NaOH de 36° Be.

10 La solución obtenida se filtra, se neutraliza añadien-
do 50 gr. de bicarbonato sódico en polvo, luego se salifi-
ca con cloruro sódico hasta 10 %. El colorante precipitado
se separa a 70° C. por filtración y se seca a 80° C. Se
obtiene un polvo azul oscuro que tiñe las fibras poliamí-
dicas sintéticas y naturales de tono azul menos rojo que
el colorante obtenido en el Ejemplo 1.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en
Italia, el día 30 de mayo de 1962, bajo el núm. prov.
23.975, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

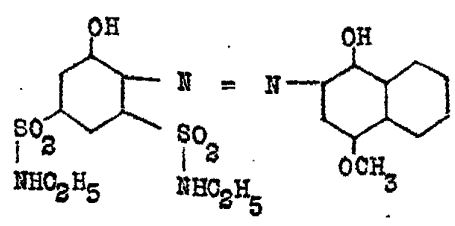
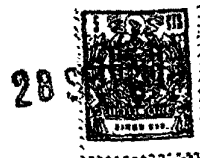
25 Los puntos de invención propia y nueva que se presen-
tan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la preparación de los com-
plejos indicados en las reivindicaciones anteriores, que
comprende cobaltizar a temperatura entre 50° y 140°, una
mezcla que contiene de 20 a 50 % del monoazoico

30

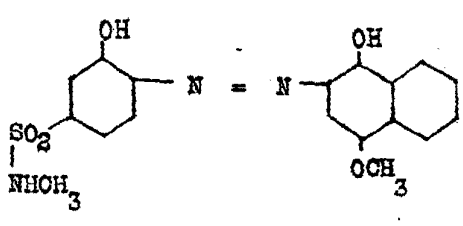
- 8 -

288476



5

y de 80 a 50 % del monoazoico



10

realizándose dicha cobaltación con una cantidad tal de una sal de cobalto que dé un complejo cobalto:monoazoico = 1:3.

15

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende su realización a una temperatura comprendida entre los límites de 100 y 140° C., preferiblemente entre 115 y 120° C.

20

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende su realización en fase anhidra.

4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que se emplea, como sal de cobalto, el acetato de cobalto.

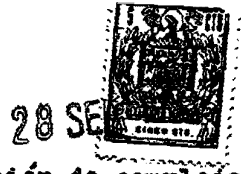
25

5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la cobaltación se realiza en una mezcla constituida por urea y dimetilformamida.

6.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que se emplea, como sal de cobalto, el cloruro de cobalto.

30

288476



7.- Un procedimiento para la preparación de complejos metalizados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 SEP. 1969

P.A.

Alberto de Elzabur
Por Poder

A.F.A.

288476