



303 409

303409

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

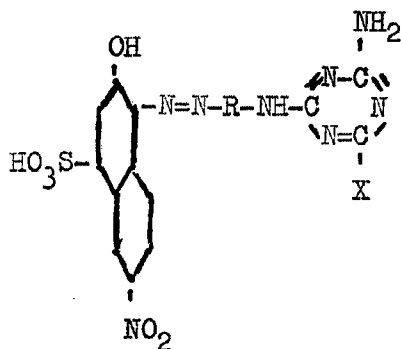
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NUEVOS COMPUESTOS COM-
PLEJOS METALICOS DE COLORANTES MONOAZOICOS", a favor de la firma
suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos compuestos complejos
de metal pesado de colorantes monoazoicos de la fórmula

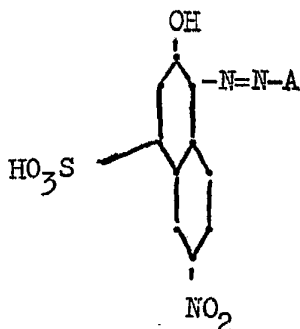
1)





303409

3)



donde A significa el radical de un radical, ligado en posición 2 al grupo azoico, de un ácido 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico, radical que presenta un grupo amínico, preferentemente en posición 8, y en ocasiones otro grupo más de ácido sulfónico.

Las monohalogentriazinas de la fórmula 2) pueden prepararse, por métodos ya de sí conocidos, a partir de haluros de tricianógeno, como el bromuro de tricianógeno o el cloruro de tricianógeno, haciendo reaccionar, por ejemplo, 1 mol de cloruro de tricianógeno con 1 mol de amoníaco o con 1 mol de una hidroxialkilamina de peso molecular bajo, por ejemplo 1 mol de una hidroxialkilmonoamina a lo sumo secundaria. En concepto de tales aminas se consideran aquí, por ejemplo, las propanolaminas y las etanolaminas, eventualmente eterificadas, como la di- y sobre todo la mono-etanolamina.

Los colorantes de partida metalizados que se han de condensar con el haluro de tricianógeno o con los productos de condensación de cloruro de tricianógeno de la fórmula 2) así obtenidos pueden prepararse por métodos ya de sí conocidos, haciendo reaccionar, por ejemplo, colorantes



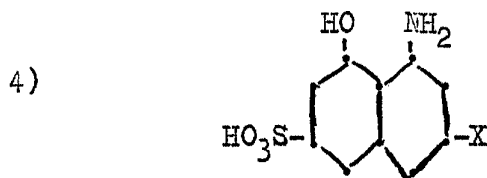
25 AGO 1964

303409

monoazoicos de la fórmula 3) con agentes donadores de cobre y, sobre todo, con agentes donadores de bromo o de cobalto.

5. Para la preparación de estos colorantes monoazoicos metalizables, se puede copular el ácido 6-nitro-1-amino-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico, diazoado, en medio alcalino, por ejemplo que contenga hidróxido sódico, cálcico, magnésico o potásico, con ácidos 1-hidroxinaftalin-3-sulfónicos que se copulan en posición vecina a un grupo hidroxílico y que contienen un grupo amínico acilable. Como ejemplos de tales componentes de copulación cabe citar, por ejemplo:
- 10.

el ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico,
 el ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico
 y en particular los componentes de la fórmula



15. donde una X significa un átomo de hidrógeno y la otra X significa un grupo de ácido sulfónico.

20. La transformación de los colorantes obtenidos a base de estos componentes en los compuestos complejos de metal pesado utilizables como materias de partida en el procedimiento que aquí se expone, puede efectuarse con colorantes tal como se presentan en la mezcla de copulación.

303409



- Como agentes donadores de metal, entran en consideración sobre todo los agentes que dan cobalto y cromo, como por ejemplo los sulfatos de cromo, el acetato de cobalto o el sulfato de cobalto. En muchos casos es ventajoso el empleo de compuestos metálicos complejos, por ejemplo en forma de complejos de metal-ammino, como los sulfatos cuprotetrammínicos a base de amoníaco, piridina o monoetanolamina, o también en forma de compuestos que contienen uno de los citados metales unido en complejo en el anión, por ejemplo los compuestos crómicos complejos de ácidos hidroxicarboxílicos orgánicos, como el ácido salicílico, o los compuestos cobálticos o cúpricos complejos de las sales alcalinas de ácidos aminocarboxílicos alifáticos o de ácidos hidroxicarboxílicos como la glicocola, el ácido láctico y sobre todo el ácido tartárico, como el tartrato sódico de cobre.

- La condensación según el invento de estos compuestos metálicos complejos de colorantes monoazoicos con los compuestos halogentriazínicos de la fórmula 2) se efectúa convenientemente en presencia de agentes aceptores de ácido, como el acetato sódico, el hidróxido sódico o el carbonato sódico, por ejemplo en presencia de disolventes orgánicos o en medio acuoso.

- La condensación con los compuestos monohalogentriazínicos de la fórmula II) que se han indicado, puede, en una variante del procedimiento, realizarse también antes de la metalización de los colorantes.

Los colorantes obtenidos según el procedimiento que se ha expuesto y su variante son nuevos. Constituyen co-

25 AGO 1934

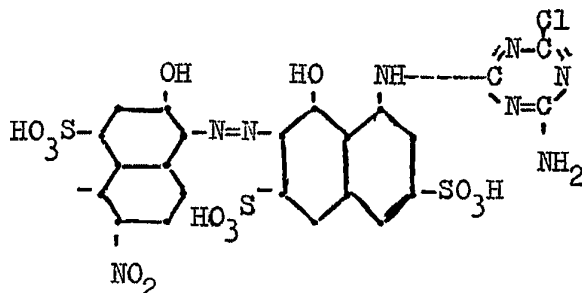


303

- lorantes valiosos, que sirven para teñir y estampar los más diversos materiales de estructura fibrosa, como lana, cuero y seda, pero sobre todo para teñir y aprestar simultáneamente algodón, por ejemplo para teñir en presencia de formadores de resina (como condensados previos de resina) y catalizadores ácidos. Según tales procedimientos, los colorantes se aplican al género que se ha de teñir junto con el formador de resina y el catalizador ácido y a continuación se fijan mediante endurecimiento a temperatura más elevada.
- 5.
10. Las tinturas que por estos métodos se obtienen con los nuevos colorantes sobre las fibras celulósicas se distinguen de ordinario por buena solidez a la luz y sobre todo por excelente solidez al lavado.
15. En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están señaladas en grados centígrados.

EJEMPLO 1.

83,5 partes (0,05 moles) de sal hexasódica del complejo 1:2-crómico del colorante de la fórmula



5. (obtenido mediante copulación de ácido 6-nitro-2-hidroxi-1-diazonaftalin-4-sulfónico con el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico, transformación en el complejo 1:2 crómico, condensación de este último con cloruro de tricianógeno y sustitución de un átomo de cloro, en el derivado diclorotriazínico obtenido, por un grupo amínico) se disuelven en 500 partes de agua y se tratan con 12 partes de etanolamina. Se calienta la solución a 90°, se la mantiene a esta temperatura durante 3 horas y a continuación se la evapora en vacío, hasta sequedad. El colorante así obtenido tiñe el algodón con matices grises verdosos.

15. El correspondiente complejo 1:2-cobáltico tiñe el algodón con matices grises negruzcos.

Si en lugar de la beta-hidroxietilamina se emplean cantidades correspondientes de metoxipropilamina, n-propolanolamina o isopropanolamina, se obtienen colorantes de propiedades semejantes.

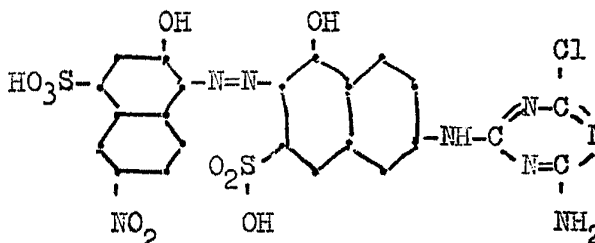


303409

Se obtiene prácticamente el mismo colorante si en este ejemplo se condensa primeramente la etanolamina y, por medio de amoníaco, se substituye el último átomo de cloro por un grupo NH₂

5. EJEMPLO 2.

Según las indicaciones del ejemplo 1, 0,05 moles del complejo 1:2-crómico del colorante de la fórmula



10. (obtenido mediante copulación de ácido 6-nitro-2-hidroxi-1-diazo-naftalin-4-sulfónico con ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico), en forma de la sal sódica, se hacen reaccionar con beta-hidroxietilamina. Se obtiene un colorante que tiñe el algodón con matices grises verdosos. El correspondiente complejo 1:2 cobáltico tiñe el algodón con matices violados grises.
- 15.

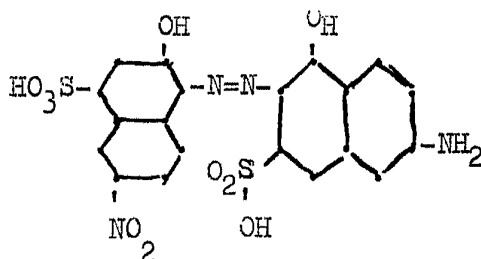


25 AGO. 1964

303402

EJEMPLO 3.

Se calienta una solución acuosa de 0,05 moles del complejo 1:2-crómico del colorante de la fórmula



5. con 20 partes de 2-cloro-4-amino-6-beta-hidroxietilamino-1, 3,5-triazina, en reflujo durante 8 a 10 horas, hasta ebullición; se filtra y se evapora el filtrado en vacío hasta sequedad. Se obtiene un colorante que es muy idéntico al del ejemplo 2.

Prescripción tintórea A:

10. Un tejido de algodón mercerizado se trata en el fular con una solución que, en 1000 partes de agua, contiene 10 partes del complejo crómico obtenido según las indicaciones que preceden, 60 partes de un éter metílico, soluble en agua, de un producto de condensación de urea y formaldehído
15. que contiene, condensados, más de 2 moles de formaldehído por mol de urea, y 3 partes de cloruro amónico. Antes de agregar el cloruro amónico, se ajusta la solución a pH de 7,5 a 8 por adición de hidróxido sódico. Se exprime el tejido de modo que su aumento de peso sea todavía del 70%.
20. Luego se le seca a 80° y a continuación se le endurece a

303409



- 150° durante 5 minutos. Seguidamente se le enjuaga en frío, se le enjabona, para eliminar el colorante no fijado, durante 15 minutos y a temperatura de 90 a 100° en una solución que contiene por litro de agua 5 g de jabón y 2 g de carbonato sódico anhidro y después se le enjuaga con agua caliente y con agua fría y se le vuelve asecar.
- 5.

Prescripción tintórea B:

10. Un tejido de algodón mercerizado se trata en el fular con una solución que, en 1000 partes de agua, contiene 10 partes del complejo crómico obtenido según las indicaciones precedentes, 135 partes de una solución acuosa al 75% de hexametilolmelamina muy metilada y 4 partes de cloruro amónico. Se exprime el tejido de modo que su aumento de peso sea del 65% todavía. Luego se le seca al aire a temperatura ambiente y a continuación se le endurece a 150° C durante 6 minutos. Por último, se lava el tejido durante 5 minutos y a 50°C en una solución que contiene, por litro de agua, 2 g de un producto de aducción de 9 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol y 2 g de carbonato sódico anhidro.
- 15.
- 20.

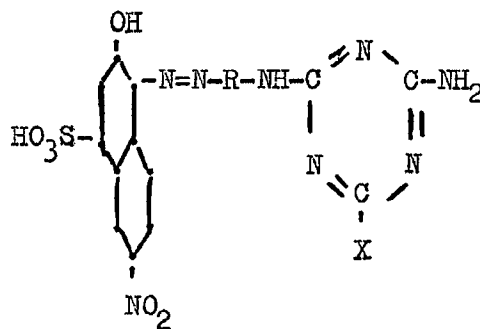


303409

NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 10513/63 del 26 de Agosto de 1963 y del 7 de Julio de 1964, existiendo en ambas unidad de invención:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos complejos metalicos de colorantes monoazoicos, que se caracteriza por prepararse, según métodos ya de por sí conocidos, compuestos complejos de metal pesado de colorantes monoazoicos de la fórmula
- 10.

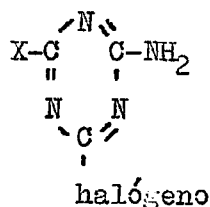


donde

- 15. R significa el radical, ligado en posición vecina al grupo hidroxílico al grupo azoico, de un ácido 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico, radical que en ocasiones lleva otro grupo más de ácido sulfónico y está ligado al puente -NH, preferentemente en posición 8, mientras que
- X es el radical de una hidroxialkilamina de peso molecular bajo, que presenta por lo menos 2 átomos de carbono, ligada por el átomo de nitrógeno y eventualmente eterificada.



2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por condensarse una 2,4,6-triazina de la fórmula

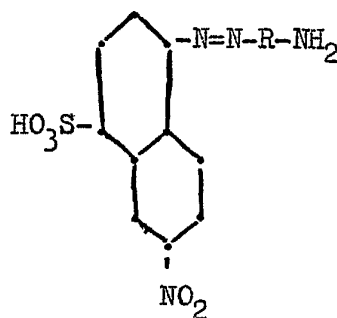


donde

5. X significa un grupo $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, y

n representa un número entero por valor de 2 a 4,

con un compuesto complejo 1:2-crómico o cobáltico de un colorante monoazoico de la fórmula



10. donde R significa un radical, ligado en posición vecina al grupo hidroxílico al grupo azoico, de un ácido 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico que presenta el grupo amínico en la posi-

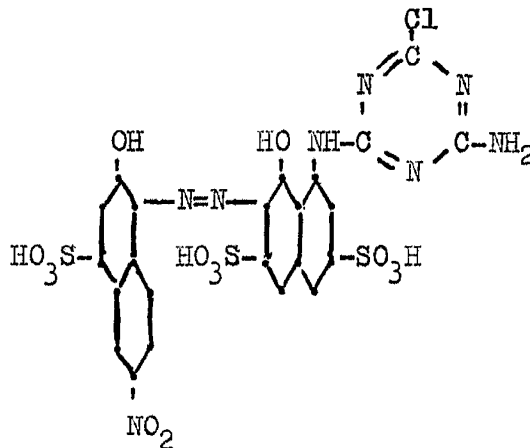
303409

= 13 =



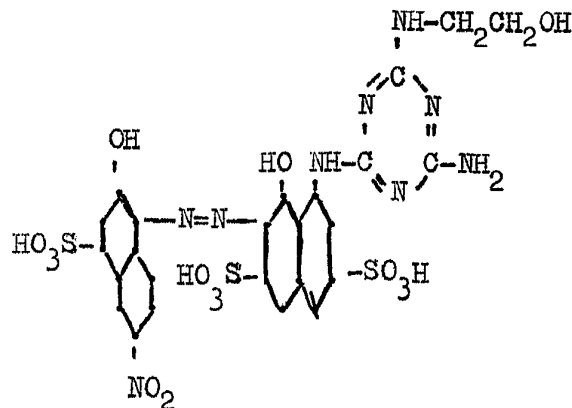
ción 6 o, preferentemente, en la posición 8 y en este último caso presenta todavía un grupo de ácido sulfónico en la posición 6.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por condensarse con etanolamina compuestos de metal pesado del colorante monoazoico de la fórmula
- 5.



4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por transformarse el colorante monoazoico de la fórmula

10.



303409

25



con agentes donadores de cromo o de cobalto, en los compuestos complejos 1:2-metálicos.

5. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos complejos metálicos de colorantes monoazoicos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 14 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 de Agosto de 1964

p.a.

JAIME ISERN
