

29 NOV



PATENTE DE INVENCION

Case 15-3060/a.

1050/Dr. Ze/HI.

Memoria Descriptiva
sobre:

SECCION TECNICA
GRUPO MAGN. I.P.C.
CLASE <u>609</u>
SUBCLASE <u>B</u>

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS METALIZABLES Y SUS COMPLEJOS METALICOS.

=====

379535

11 MAY 1970

Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

=====

**POOR
QUALITY**

379535



El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar nuevos y valiosos colorantes azoicos y sus complejos metálicos, que son excelentemente adecuados para teñir, foulardar y estempar, especialmente, poliamidas naturales y sintéticas, y con los colorantes así obtenidos. El procedimiento para preparar los nuevos y valiosos colorantes azoicos y sus complejos metálicos, se caracterize porque 1 mol de ácido acetanmonosulfónico se copula, en medio alcalino, con 2 moles del com-

5.

10.

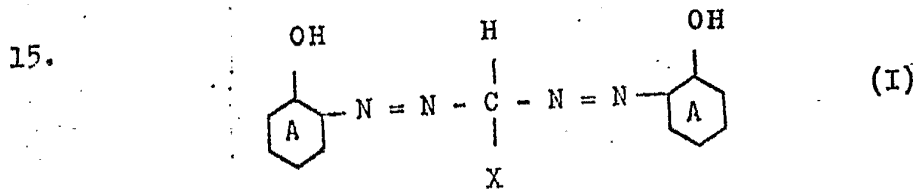
379535

- 2 -



5. puesto diazoico de un 1-amino-2-hidroxibenceno sin sulfonar, respectivamente con 2 moles del compuesto diazoico de dos 1-amino-2-hidroxibencenos sin sulfonar diferentes, y los colorantes metalizables, así obtenidos se tratan, opcionalmente, tanto en sustancia como sobre la fibra, con un compuesto donador de metal. Los colorantes azoicos metalizados así obtenidos pueden ser colorantes metálicos complejos 1:1 ó 1:2.

10. Los colorantes azoicos obtenidos, se tratan preferentemente de colorantes diazoicos, y pueden corresponder, en una de las formas tautómeras posibles y en estado libre de metal, a la fórmula



20. en la que los anillos aromáticos A pueden contener sustituyentes, tanto iguales como diferentes, X se elige entre $-\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ y los anillos A estén libres de grupos ácido sulfónico.

25. Estos colorantes pertenecen a la serie formazánica.

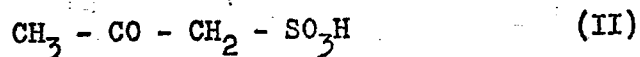
379535

- 3 -



Los nuevos colorantes y sus complejos metálicos se obtienen si 1 mol de ácido acetanmonosulfónico de fórmula

5.



10.

se copule, en medio alcalino, con 2 moles del compuesto diazoico de un 1-amino-2-hidroxibenceno sin sulfonar, respectivamente con 2 moles del compuesto diazoico de dos 1-amino-2-hidroxibencenos sin sulfonar, diferentes, de fórmula:

15.



20.

y los colorantes azoicos metalizables, así obtenidos, se tratan, tanto en sustancia como en la fibra, con un compuesto donador de metal. De esta manera se pueden obtener complejos metálicos 1:2 de los colorantes, sin embargo, preferentemente, complejos metálicos 1:1.

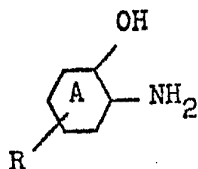
25.

Convenientemente, los colorantes azoicos obtenidos se metalizan en sustancia. Aminohidroxibencenos de fórmula (III) preferentes son aquellos de fórmula:

379535



- 4 -



(IV),

5.

en la que R se elige entre hidrógeno, nitro, halógeno y restos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular.

Halógeno se elige en todos los casos entre bromo, fluor y yodo, preferentemente, sin embargo, cloro.

10.

Los restos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular contienen en la mayoría de los casos de 1 a 5, preferentemente sin embargo de 1 a 3 átomos de carbono. Alquilo puede significar, por lo tanto, metilo, etilo, propilo e isopropilo y alcoxi puede ser metoxi, etoxi y propoxi.

15.

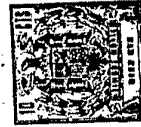
Los restos alquilo pueden estar sustituidos, por ejemplo, por un sustituyente elegido entre halógeno, ciano, hidroxilo y arilo; en los últimos casos, alquilo significa un resto aralquilo en caso dado sustituido. Un resto arilo puede significar un resto elegido entre fenilo, naftilo y tetrahidronaftilo.

20.

Como ulteriores sustituyentes en el anillo bencénico de la serie aminohidroxibencénica de fórmula (III) entran en consideración, por ejemplo, los grupos alquilo y arilsulfonilo, los grupos sulfonemida, en caso dado N-mono- y -di-sustituidos, los grupos alquilo, en

25.

379535



- 5 -

caso dado sustituidos, especialmente con hasta 5 átomos de carbono, los grupos alcoxi, en caso dado sustituidos, los grupos nitro y los átomos de halógeno, especialmente fluor, cloro y bromo, o entonces, ciano, hidroxilo, fenilo, trifluor- y tricloroalquilo, etc. Los siguientes 1-amino-2-hidroxibencenos se pueden mencionar como ejemplos:

5. 1-amino-2-hidroxibenceno
1-amino-2-hidroxi-4- y -5-clorobenceno
1-amino-2-hidroxi-3,5-diclorobenceno
10. 1-amino-2-hidroxi-4- y -5-nitrobenceno
1-amino-2-hidroxi-3,5-dinitrobenceno
1-amino-2-hidroxi-4- y -5-metilbenceno
1-amino-2-hidroxi-5-metilbenceno
1-amino-2-hidroxi-3-nitro-5-metilbenceno
15. 1-amino-2-hidroxi-3,5,6-triclorobenceno
1-amino-2-hidroxi-3- y -4-nitro-5-clorobenceno
1-amino-2-hidroxi-3-cloro-5-nitrobenceno
1-amino-2-hidroxi-3-acetilamino-5-nitrobenceno
1-amino-2-hidroxi-5-metilsulfonilbenceno
20. 1-amino-2-hidroxibenceno-4- y -5-sulfon-metilamida
1-amino-2-hidroxibenceno-4- y -5-sulfon-dimetil- y -dietilamida
1-amino-2-hidroxi-5-metoxibenceno
1-amino-2-hidroxibenceno-4- y -5-sulfon-(2'-, -3'- y -4'-metil-fenil-amida)
25. 1-amino-2-hidroxibenceno-4- y -5-sulfon-N-metilfenilamida
1-amino-2-hidroxibenceno-4- y -5-sulfon-fenilamida

379535



- 6 -

- 1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfonamida
1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-ciclohexilamida
1-amino-4-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-tetrahidronaftil-
(1)-amida
5. 1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-butilamida
1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-(2'-hidroxi-etil-
amida)
1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-(3'-metoxi-propil-
amida)
10. 1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-(3'-cloro-fenil-
amida)
1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-naftil-(1)-amida
1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-naftil-(2)-amida
1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-(3'- y 4'-acetil-
aminofenilamida)
15. 1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-bencilamida
1-amino-2-hidroxi-5-acetilaminobenceno
1-amino-2-hidroxi-5-etoxicarbonilaminobenceno
1-amino-2-hidroxi-5-terc.butil-benceno
20. 1-amino-2-hidroxi-5-pirrolidonilbenceno
1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-(2'- ó 4'-metoxi-
fenilamida)
1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-(2', 5'-dimetoxi-
fenilamida)
25. 1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-morfolida
1-amino-2-hidroxi-benceno-4- y -5-sulfon-piperidida

379535



- 7 -

- La reacción de copulación se efectúa en medio acuoso, alcalino, por ejemplo, a un pH de 8 a 14, preferentemente de 10 a 14, y a temperatura entre -10 y +20°C, preferentemente entre -5 y 10°C. El pH alcalino se puede graduar en la forma usual mediante adición de agentes de reacción alcalina, por ejemplo, hidróxidos metálicos básicos, especialmente de los metales alcalinos y alcalino-térreos, y de magnesio. Como ejemplos, sean mencionados el hidróxido de litio, de sodio y de potasio.
5. Preferentemente, la reacción se efectúa en una solución acuosa de hidróxido de litio o de sodio. Frecuentemente, también es ventajoso emplear aceleradores de la copulación en una cantidad de 1 a 5 veces, referido al peso de los componentes de copulación. Aceleradores de copulación adecuados son, por ejemplo, las amidas del ácido carbónico de bajo peso molecular, por ejemplo, la formamida, especialmente la dimetilformamida, o la dimetilacetamida, el amoniaco, las úreas, el propanol-2, el 2-etoxietanol, el dioxano, la piridina, la picolina, la trietanolamina,
10. la piperidina, la 2- y 3-metilpiridina, el dimetilsulfóxido.
- 15.
- 20.

- Para la metalización de los colorantes azoicos se emplean, por ejemplo, medios donadores de metal, por ejemplo, sales de cobalto, de cobre y de níquel, preferentemente sin embargo las sales de cobre y de níquel, por
- 25.

379535



- 8 -

- ejemplo, formiato de cobre, acetato de cobre, cloruro de cobre, sulfato de cobre y los correspondientes compuestos de níquel. La metalización se puede efectuar en sustancia durante o después de la copulación o después de
5. teñir, sobre la fibra. La metalización en sustancia después de la copulación, por ejemplo, la cuprización, se puede efectuar según distintos métodos, por ejemplo, mediante tratamiento de los colorantes con sales de cobre a una temperatura de 0° a 80°C , preferentemente
10. a $20-40^{\circ}\text{C}$, en medio debilmente ácido hasta alcalino, en caso dado bajo empleo de presión, y/o en presencia de amoníaco y/o de bases orgánicas, o en soluciones acuosas concentradas de sales alcalinas de ácidos mono-carbónicos alifáticos de bajo peso molecular.
15. Si la metalización se efectua simultáneamente con la copulación, se agrega el agente donador de metal al medio que contiene el componente de copulación y las reacciones de copulación y de metalización se efectuan simultáneamente en un pH alcalino, siendo ventajoso mantener el pH por encima de 8.
20. La metalización se puede realizar con las sales mencionadas también sobre la fibra teñida con el colorante azoico libre de metal en medio ácido, por ejemplo, ácido acético, y bajo calor, por ejemplo, a $60 - 100^{\circ}\text{C}$.
25. En el tratamiento ulterior de los teñidos obtenidos con los colorantes libres de metal con agentes donadores de metal, preferentemente con compuestos donado-

- 9 - 379535



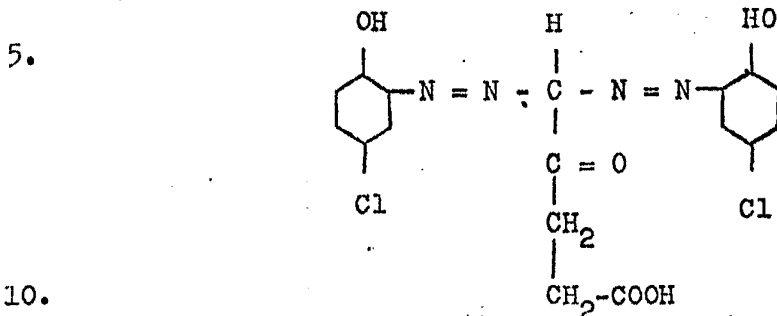
res de níquel o cobre, es especialmente valioso realizar este tratamiento ulterior en presencia de una polialquilen-poliámico.

- Los colorantes azoicos metalizados obtenidos según la presente invención son adecuados para teñir cuero y para teñir, impregnar o estampar fibras y material fibroso de poliamidas naturales, por ejemplo, seda o, preferentemente, lana, de poliamidas sintéticas o poliuretanos o también de sus mezclas, así como para teñir, impregnar y estampar celulosa natural o regenerada, por ejemplo, algodón, lino, yute, esparto, ramio, sisel, rayón de viscosa, rayón de cobre o celulosa.
- 5.
- 10.

- Los teñidos y estampados obtenidos, especialmente con los colorantes metalizados, tienen buenas solidez generales y se destacan por muy buenas solidez el mojado y a la luz, especialmente por buena solidez al agua, al sudor, al batinado, al cloro, al formaldehído y al frote. Los colorantes migran bien; los colorantes y los teñidos son estables contra los ácidos y reservan las fibras de poliéster, tal como, por ejemplo, Dacron. Sobre tejidos de fibras de poliamida de teñido estriado dan unos teñidos libres de rayas, especialmente si se emplean en presencia de aceite de ricino altamente sulfonado. Unas solidez correspondientemente buenas tienen los mismos teñidos que se obtienen por metalización de la fibra teñida con el colorante azoico libre de metal.
- 15.
- 20.
- 25.



Por la patente USA 3.136.750 se conoce el complejo de cobre del colorante que en su forme libre de metal corresponde a la fórmula:



15. para teñir poliamidas naturales y sintéticas. Es sorprendente que los colorantes obtenidos según la presente invención, teñidos asimismo sobre poliamidas naturales y sintéticas, tengan una mejor solidez a la luz y además cubran mejor el nylon que tiñe en forme estriada.

El ácido acetomonosulfónico de fórmula (II) se puede obtener según Hauben Weyl "Methoden der organischen Chemie" IV edición (1955), tomo IX, pág. 377.

20. En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso y los porcentajes porcentos en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

Ejemplo 1

25. 21,8 partes en 1-amino-2-hidroxibenceno se agitan con 50 partes de ácido clorhídrico al 30% y 150 partes de hielo. A -5° - 0° se gotea una solución de 13,8 partes de nitrito sódico en 10 partes de agua. La solución diazoica obtenida se filtra y, en el plazo de 30 minutos,



se vierte en una preparación, enfriada a 0°, compuesta de 16 partes de acetosulfonato sódico, 50 partes de agua, 50 partes de dimetilformamida y 75 partes de solución al 30 % de hidróxido sódico. La copulación se produce inmediatamente, después de lo cual el pH de la masa se ajusta a 8,0 mediante adición de ácido acético.

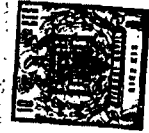
5. Se agregan ahora 25 partes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y después se sigue agitando durante algunas horas a 20-25°. El complejo de cobre precipitado se separa por filtración y se lava con solución de cloruro sódico. Para la purificación el residuo de filtración se disuelve en 2000 partes de agua a 90° y un pH de 7, se agrega carbón de sangre y tierra de infusorios y se filtra. Añadiendo cloruro sódico al filtrado se precipita el colorante y después se filtra.

10. Después de secar y molturar, el colorante cuprizado representa un polvo oscuro que, en agua, se disuelve con color azul marino. Este tiñe la lana, la seda y las fibras de poliamida sintética, en baño ácido, en tonalidades uniformes azul-rojizas de buenas solidez a la luz y al mojado.

15. En el procedimiento de arriba se pueden sustituir las 75 partes de solución de hidróxido sódico al 30 % por 24 partes de hidrato de hidróxido de litio sólido.

20.

25.



El mismocolorante se obtiene si l-amino-2-hidroxibenceno se diazota en la forma arriba descrita, se agrega a un preparado enfriado compuesto de 16 partes de acetosulfonato sódico, 100 partes de agua, 100 partes de urea y 25 partes de pentahidrato de sulfato de cobre y el pH se aumenta a 9 goteando, en el transcurso de 30 minutos, una solución al 30 % de hidróxido sódico. El aislamiento del colorante se efectua entonces tal como arriba se ha indicado.

10. Sustituyendo en este ejemplo las 25 partes de pentahidrato de sulfato de cobre por 28 partes de heptahidrato de sulfato de níquel, se obtiene un complejo de níquel violeta-rojizo que también posee buenas propiedades.

15. Ejemplo de teñido

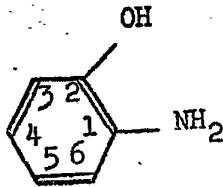
En un baño de teñido, compuesto de 1 parte del colorante cúproso obtenido según el ejemplo de arriba, 4000 partes de agua y 2 partes de ácido acético al 80 % se introducen, a 40°, 100 partes de lana, el baño se calienta en el plazo de 30 minutos hasta hervir y se mantiene durante 60 minutos a temperatura de ebullición.

20. Después de enfriar brevemente se seca la lana teñida del baño, se enjuaga con agua y se seca. Según el mismo procedimiento se puede teñir también poliamida sintética, tal como, por ejemplo, nylon.

25.

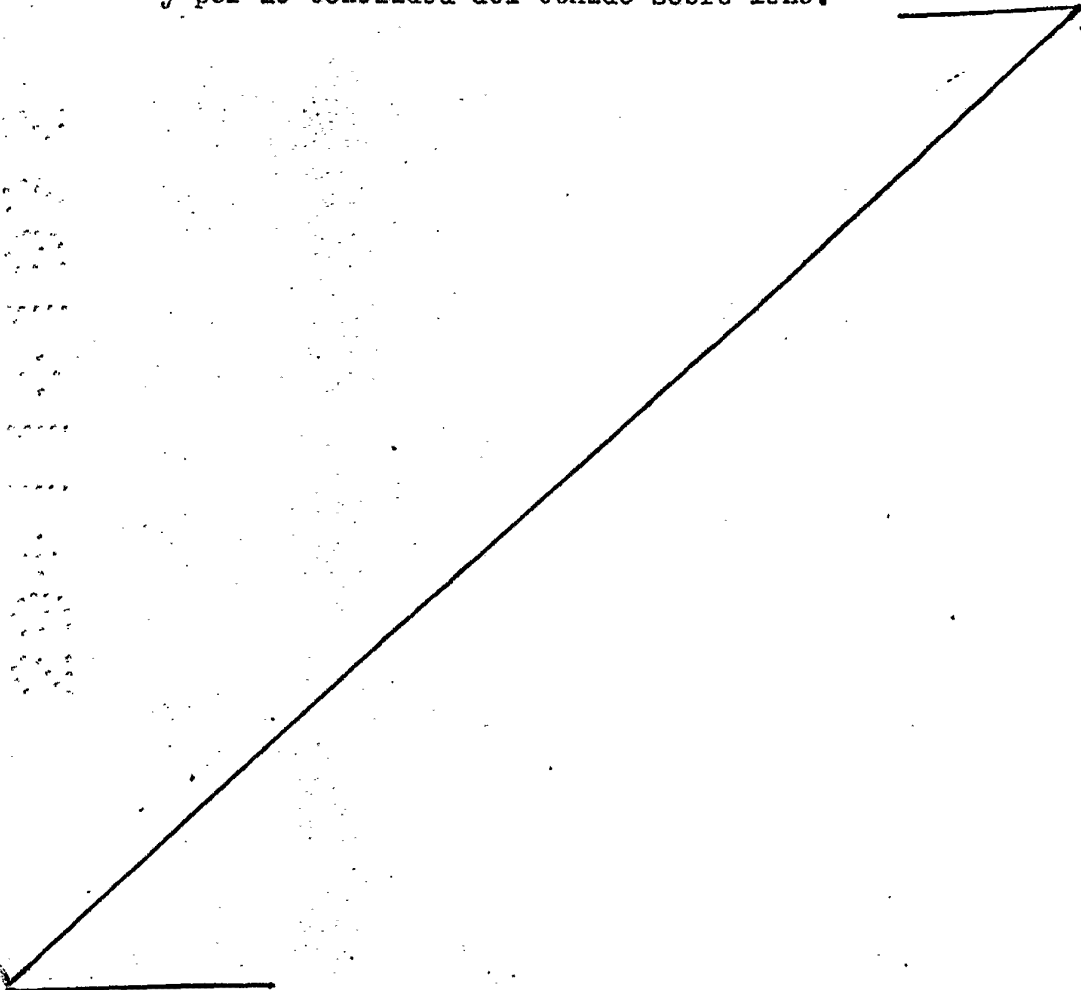


La tabla I dada a continuación contiene ul-
teriores colorantes obtenidos por copulación de 2 moles
del mismo compuesto azoico con 1 mol de ácido aceton-sul-
fónico y metalización con agentes donadores de cobre, que
5. se caracterizan por el sustituyente del componente diazoico.



10.

y por la tonalidad del teñido sobre lana.



379535



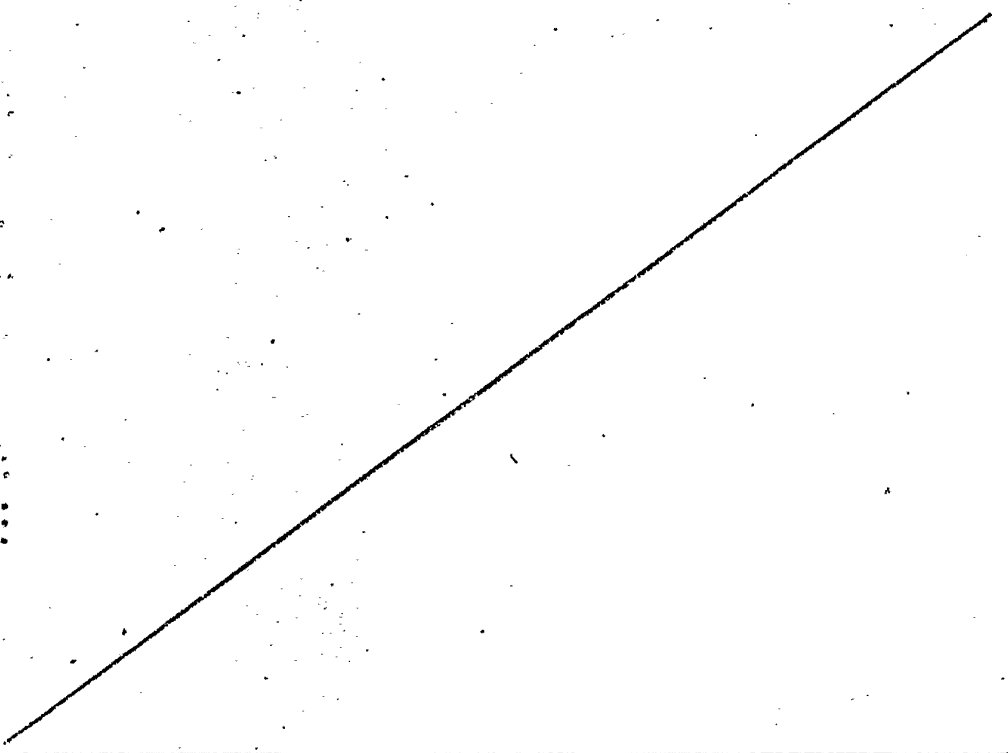
T A B L A I

Ejemplo No	Sustituyente del compo nente diazoico	Tonalidad del teñido
2	4-cloro	azul
3	5-cloro	azul
4	3,5-dicloro	azul
5	5-nitro	azul rojizo
6	4-nitro	verde azulado
7	3,5-dinitro	verde azulado
8	5-metilo	azul rojizo
9	4-metilo	azul rojizo
10	5-amilo	azul rojizo
11	3-nitro-5-metilo	azul
12	3,5,6-tricloro	azul
13	3-nitro-5-cloro	azul
14	4-nitro-5-cloro	verde azulado
15	3-cloro-5-nitro	azul
16	3-acetilamino-5-nitro	azul grisáceo
17	5- metilsulfonilo	violeta
18	5-sulfonamida	violeta
19	5- sulfonmetilemida	violeta
20	5- sulfonfenilemida	azul violeta



379535

Ejemplo No	Sustituyente del compo- nente diazoico	Tonalidad del teñido
21	5-sulfon-(3'-metoxipropilamida)	azul violeta
22	5-sulfondimetilamida	azul violeta
23	5- metoxi	azul
24	4-sulfonmetilamida	violeta





379535

- 16 -

- Sustituyendo en el ejemplo 1 el 1-amino-2-hidroxibenceno por la cantidad correspondiente de una mezcla equimolar de dos 1-amino-2-hidroxibencenos diferentes se obtienen colorantes con propiedades similares de buenas.
5. En la tabla II dada a continuación se indican, en la segunda columna, los 1-amino-2-hidroxibencenos señalados en los ejemplos de la tabla I, en la tercera columna se indica la tonalidad de los teñidos obtenidos sobre lana con los correspondientes complejos de cobre.

10.



379535



TABLE II

Ejemplo. Nº	II 1-Amino-2- hidroxibencenos de los ejemplos Nº y Nº		Tonelidad del teñido III
25	1	8	azul tirando a rojo
26	2	3	azul
27	8	9	azul rojizo
28	5	10	azul rojizo
29	2	12	azul
30	3	12	azul
31	14	15	azul tirando a verde
32	6	14	verde azulado
33	18	20	violeta
34	8	23	azul tirando a rojo
35	3	4	azul
36	22	24	violeta

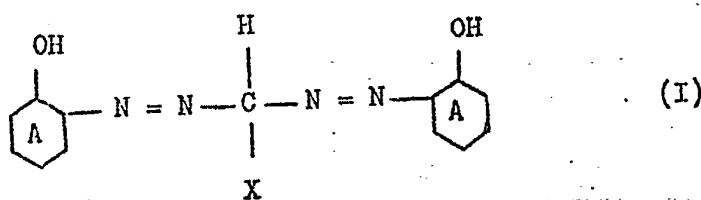


N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Suiza con el nº 7204/69 de 12 de mayo de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS METALIZABLES Y SUS COMPLEJOS METALICOS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 10. 15. 20. 25.

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos metalizables y sus complejos metálicos, que en una de las formas tautoméras posibles y en la forma libre de metal, corresponden a la fórmula:



en la que los anillos aromáticos A pueden contener sustitui-

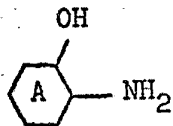
Handwritten signature or initials.



379535

- yentes tanto iguales como diferentes, X se elige entre $-SO_3H$ y $-CO-CH_2-SO_3H$ y los anillos A están libres de grupos ácido sulfónico, caracterizado porque 1 mol de ácido acetomonosulfónico se copula, en medio alcalino con 2 moles del compuesto
5. diazoico de un 1-amino-2-hidroxibenceno sin sulfonar, respectivamente con 2 moles del compuesto diazoico de dos 1-amino-2-hidroxibencenos sin sulfonar, diferentes, de fórmula:

10.



(III)

- y, en caso dado, los colorantes azoicos metalizables, así obtenidos, se tratan en sustancia como en la fibra, con un compuesto donador de metal.
- 15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la copulación se efectúa en presencia de aceleradores de la copulación.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se copula con una mezcla de dos 1-amino-2-hidroxibencenos diazotados, sin sulfonar, diferentes.
- 20.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los colorantes azoicos metalizables se tratan con un agente donador de cobre.

25.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-



terizado porque los colorantes azoicos metalizables se tratan con un agente donador de niquel.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los colorantes azoicos metalizables se tratan con un compuesto donador de metal de manera que se obtengan complejos metálicos 1:1.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se obtiene el colorante azoico metalizado efectuando la copulación en presencia de un medio donador de metal.

8.- Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos metalizables y sus complejos metálicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 NOV. 1972
SANDOZ A.G.

GÓMEZ ACEBO Y MOYER
S. S. Encomienda de Gestión Económica