

201544



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

201544

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE O-OXI-O'-CARBOXI-
-AZOCOLORANTES", a favor de la firma suiza, J. R. GEIGY. A.G,
de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente procedimiento se refiere a la preparaci3n
de nuevos o-oxi-o'-carboxi-azocolorantes que se distinguen,
particularmente en forma de sus cromocompuestos complejos,
por propiedades valiosas, resultando en parte, asimismo, emi
5. nentemente apropiados para la tintura s3lida de la lana seg3n
el m3todo de cromado en ba3o 3nico. Se trata de la preparaci3n
de o-carboxi-benzol-azo-pirazolon-colorantes que, adem3s del
mencionado grupo carboxilo no contienen ulteriores grupos
10. 3cidos que forman sales con 3lcalis no c3usticos, por lo tan
to, particularmente ningunos grupos sulf3cidos, ni ulteriores
grupos carboxilo.

Como se ha encontrado, se obtienen valiosos nuevos
monoazocolorantes, si se copula una diazotada 2-acido-amino
benzoico-4-, o -5-amida de 3cido sulf3nico, o -etanolamida
15. de 3cido sulf3nico, con una 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, a
cuyo efecto el componente de copulaci3n puede contener en el

20.544



núcleo fenílico substituyentes, usuales en azocolorantes, de preferencia átomos de halógeno, si bien quedan excluidos los grupos ácidos que forman sales, particularmente, los grupos de ácido sulfónico, de amida de ácido sulfónico, y -carboxilo.

5.

Diazocomponentes, que pueden utilizarse según el invento, son la 2-amino-1-ácido-benzoico-4-amida de ácido sulfónico, obtenible por reducción de la 2-nitro-1-ácido-benzoico-4-amida de ácido sulfónico (Indian Chem. Soc. 10, 47-51 (1933))

10.

la 2-amino-1-ácido-benzoico-5-sulfamida, que puede ser preparada por calentamiento de 2-cloro-1-ácido-benzoico-5-amida de ácido sulfónico (Memoria de patente francesa 850.122) con amoníaco acuoso, convenientemente al 25 por ciento, a 150-160°C., en presencia de cantidades catalíticas de cobre, la 2-amino-

15.

1-ácido-benzoico-5-ácido-sulfónico-etanolamida que es obtenida por transformación mediante condensación de 2-cloro-1-ácido-benzoico-5-sulfocloruro con etanolamina acuosa, a temperatura interior, en la 2-cloro-1-ácido-benzoico-5-ácido-sulfónico-etanolamida y substitución del átomo de cloro de este compuesto por el grupo amino, mediante calentamiento, con amoníaco concentrado acuoso en recipiente cerrado, a temperatura más alta.

20.

Entre las 1-fenil-3-metil-5-pirazolonas que pueden utilizarse según el invento como componentes de copulación, los cuales pueden contener, en el radical fenilo, con excepción de los grupos ácidos que forman sales, cualesquiera substituyentes, usuales en azocolorantes, se citan como particularmente apropiadas las 1-(clorofenil)-3-metil-5-pirazolonas, entre ellas particularmente la 1-(3'-clorofenil)-, la 1-(2',5'-diclorofenil)-, y la 1-(3',4'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazo-

25.

30.

201544



lona.

- Los colorantes según el invento son particularmente valiosos en forma de sus cromocompuestos complejos, que son obtenidos por tratamiento con sales ordinarias, o complejas, del cromo trivalente, o con hidróxidos de cromo. Se citan a título de ejemplo: acetato crómico, formiato crómico, o hidróxido crómico recién precipitado; resultan, no obstante, particularmente adecuadas para el cromado de los colorantes según el invento, las sales complejas del cromo trivalente, como por ejemplo, las sales alcalinas del ácido cromosalicílico (salicilato-cromiados), las sales alcalinas del ácido cromoxálico (oxalato-cromiados), o las sales alcalinas del ácido cromotátrico (tartrato-cromiados). Además entran en consideración todavía como medios de cromar, alcalicromitas, alcaliglicerina-cromitas, pero también sales del cromo hexavalente, como cromato o bicromato potásico o -sódico. El cromado puede llevarse a cabo abierto, o bajo presión, a temperatura aumentada, en agua, o en apropiados disolventes orgánicos, como alcoholes inferiores, cetonas alifáticas inferiores, bases de piridina, anilinas, en fusiones de sales alcalinas de ácidos grasos inferiores, como acetato sódico o -amónico, en amidas de ácidos grasos inferiores, como formamida, o acetamida, a cuyo efecto ha de estar disponible, a lo menos, 1 átomo de cromo por 2 moléculas de colorante. Un medio de cromar preferido constituye la sal amónica del ácido cromosalicílico (amoniosalicilatocromiato) y la cantidad de cromo más favorable importa, aproximadamente, 0,6 átomos de cromo por 1 molécula de colorante.

- Los nuevos monoazocolorantes, conteniendo cromo, así obtenibles, resultan hidrosolubles como sales alcalinas. En

201544



tanto que su hidrosolubilidad no alcance para la tintura textil según los métodos usuales, son mezclados los colorantes conteniendo cromo, según el invento, convenientemente, con carbonatos o fosfatos alcalinos, o respectivamente, y

5. con agentes de humectación y dispersantes. Tienen la lana de baño ligeramente ácido o neutro en matices de un amarillo do rado de muy buena solidez a lavado, batanado, y luz. Las coloraciones se distinguen, particularmente, por el hecho de que, a pesar de las muy suaves condiciones tintóreas quedan
10. teñidas muy uniformemente las puntas y las raides de los pelos de lana. Los nuevos colorantes resultan superiores a los conocidos o-carboxifenil-azo-pirazolon-colorantes conteniendo grupos de ácido sulfónico, especialmente por su poder de desarrollarse de baño neutro hasta ligeramente ácido sobre la
15. lana, lo cual permite su empleo para teñir mezclas de lana, conteniendo celulosa, sin perjuicio de la parte celulósica; por esta razón se prestan, asimismo, excelente para teñir seda y fibras a base de poliamida y poliuretano artificiales, así como el cuero.
20. Los colorantes exentos de metales, según el invento, tienen la lana de baño tintóreo débilmente ácido, en matices amarillos, que van pasando en el cromado posterior en un amarillo opaco que tira al rojo. Con substitución apropiada, particularmente con adecuada substitución de cloro del radical
25. fenilo del componente de copulación pirazolónico, resultan los colorantes según el invento, asimismo aplicables con arreglo a los métodos de cromado en baño único, o cromal, pudiendo teñirse gracias a su excelente afinidad para la lana, del baño tintóreo, conteniendo sulfato amónico, incluso sin toda
30. adición de ácido, bajo aprovechamiento total del baño tintó-

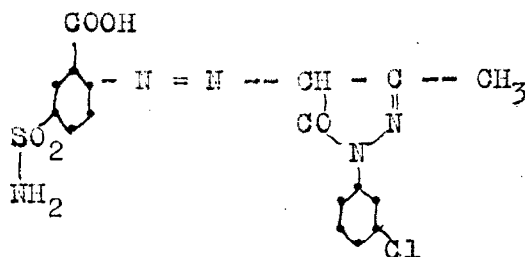


201544

- anhidra, mezcladas con 50 partes en volumen de solución de nitrito sódico-2-n, y enfriadas a 20°. Esta solución es incorporada a gotas, bajo agitación, a 5-8°, en una mezcla de 30 partes de ácido clorhídrico concentrado y 100 partes de agua, llevando por adición de aproximadamente 6,5 partes de bicarbonato sódico a reacción neutra al congo, adicionando, seguidamente todavía 3 partes de bicarbonato sódico. A éllo se vierte una solución de 25,5 partes de 1-(3',4'-dicloro)-fenil-3-metil-5-pirazolona en 200 partes de agua y 14 partes en volumen de lejía de sosa-10-n. Al cabo de breve tiempo queda terminada la copulación. La masa gelatinosa es calentada a 70°, el colorante es precipitado por adición de 140 partes de sal de cocina, se filtra aún en caliente y se seca. El colorante es un polvo amarillo, color de barro, que se disuelve turbiamente en agua caliente y que tiñe la lana, con arreglo al procedimiento de cromado en baño único, en matices amarillorrojizos de notable solidez a la luz y buena solidez al batanado.

- Si se substituye en el ejemplo anterior la 2-amino-1-ácido-benzoico-5-amida de ácido sulfónico por la misma cantidad de 2-amino-1-ácido-benzoico-4-amida de ácido sulfónico, entonces se obtiene un colorante que tiñe la lana en un matiz amarillo algo más verde. Si se substituye, en cambio, la 1-(3',4'-dicloro-fenil)-3-metil-5-pirazolona por la 1-(2',5'-dicloro-fenil)-3-metil-5-pirazolona, se obtiene un colorante de propiedades enteramente semejantes.

EJEMPLO 2.



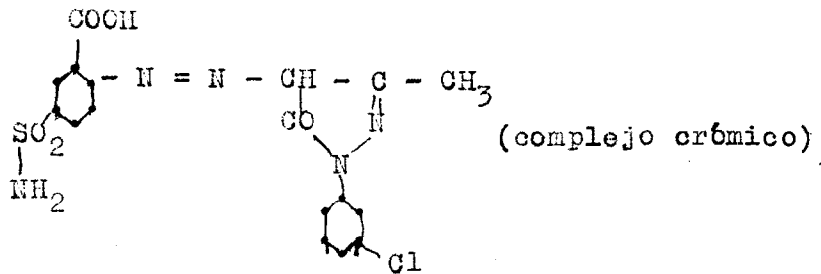
201544



21,6 partes de 2-amino-1-ácido-benzoico-5-amida de ácido sulfónico son diazotadas según el Ejemplo 1 y copuladas con 21,9 partes de 1-(3'-cloro-fenil)-3-metil-5-pirazolona como en el Ejemplo 1. El colorante formado es precipitado, a temperatura aumentada, por adición de sal común, y secado. Representa un polvo amarillo barro, que tiñe la lana según el procedimiento de cromado en baño único en matices amarillosrojizos de buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 3.

10.



15.

21,6 partes de 2-amino-1-ácido-benzoico-5-amida de ácido sulfónico son copuladas según el Ejemplo 2 con 21,9 partes de 1-(3'-cloro-fenil)-3-metil-5-pirazolona. La composición inicial es diluida, sin aislar el colorante, con 400 partes de agua, mezclada con 120 partes de una solución de

20.

cromosalicilato amónica (correspondiente a 3,12 partes de Cr), calentada durante 2 horas a 80°, y durante 2 horas más, a ebullición. Se va formando, en esta operación, una solución amarillopardusca, de la cual es separado, por precipitación, a 60°, con sal de cocina, el colorante conteniendo cromo. Se filtra y seca. El colorante representa un polvo pardo amarillento, que tiñe la lana de baños neutro o ligeramente ácido acético, en matices amarillos que tiran al rojo, de muy buena solidez a la luz, buenas solideces a lavado, batanado y agua de

25.

Si el colorante del Ejemplo 1 es cromado conforme a

30.

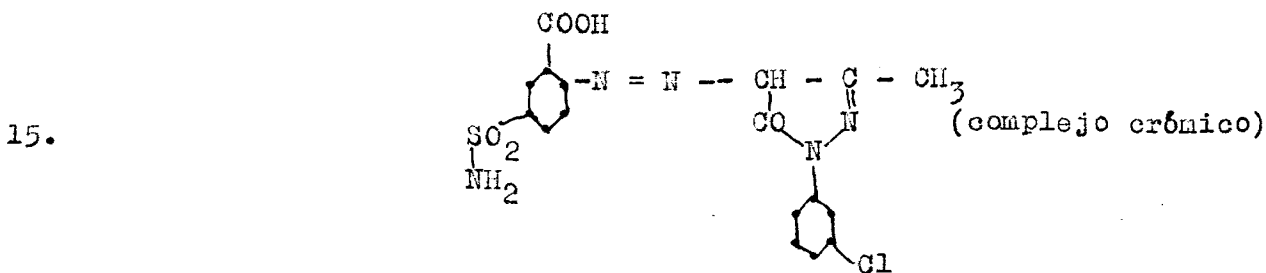
201544



estas indicaciones, es obtenido un colorante con propiedades de solidez enteramente similares, si bien se desarrolla sobre la lana de baño neutro algo más rápidamente.

5. Si se utilizan en el Ejemplo de arriba, en lugar de 21,9 partes de 1-(3'-cloro-fenil)-3-metil-5-pirazolona, 18,3 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 19,3 partes de 1-(3'-metil-fenil)-3-metil-5-pirazolona, 22,9 partes de 1-(4'-nitro-fenil)-3-metil-5-pirazolona, entonces se obtienen colorantes que tiñen la lana en matiz del todo similar. Su poder de desarrollarse en baño tintóreo neutro es algo más reducido, en cambio resulta algo aumentado el poder de igualación.
- 10.

EJEMPLO 4.



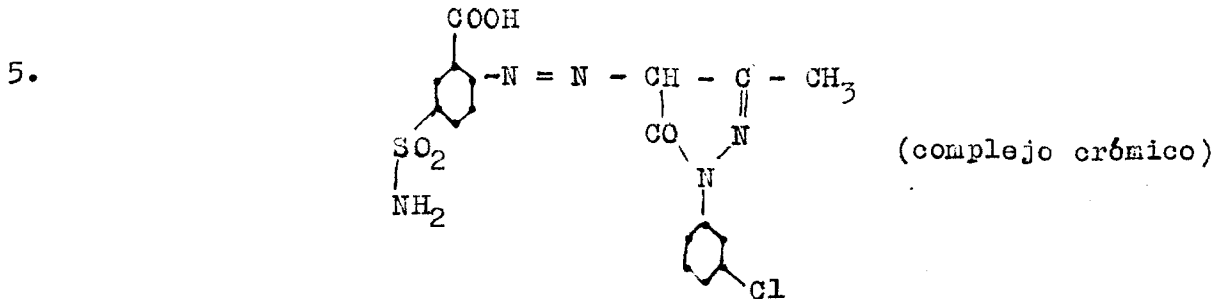
20. 45,8 partes de sal monosódica del colorante según el Ejemplo 2, son amasadas en 600 partes de agua. A éllo se adiciona hidróxido crómico recién precipitado, aún húmedo (correspondiente a 20 partes de cromo), calentando durante 40 horas a ebullición. Después de haber adicionado 10 partes en volumen de lejía de sosa-10-n, se separa filtrando en caliente del exceso de hidróxido crómico, lavando el precipitado con agua caliente, y se precipita el colorante conteniendo cromo después de neutralizar con ácido clorhídrico, por adición de sal común, separándolo por filtración y secándolo.
25. De este modo se obtiene un polvo pardoamarillento que tiñe la lana de baño ácido acético en un matiz amarillo algo más puro y más verde que el colorante según el Ejemplo 3. El colorante
- 30.

201544



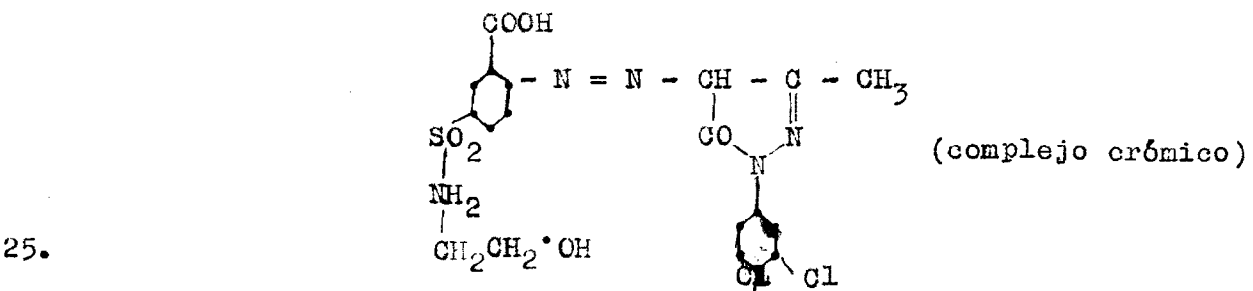
igualada algo mejor que el del ejemplo 3, si bien las coloraciones no resultan enteramente tan sólidas al agua de mar.

EJEMPLO 5.



10. 45,8 partes de sal monosódica del colorante según el Ejemplo 2, son calentadas en 600 partes de agua con 100 partes de una solución de formiato crómico (correspondiente a 10,4 partes de Cr) durante 18 horas a ebullición. Seguidamente son adicionadas 60 partes en volumen de lejía de sosa-10-n,
15. separando por precipitación, aún en caliente, por adición de sal común, el complejo crómico, separándolo por filtración y secando. Así se obtiene un polvo pardoamarillento que tiñe la lana de baño ácido acético en un matiz amarillo algo más puro y más verde que el colorante según el Ejemplo 2.

20. EJEMPLO 6.



30. 26,0 partes de 2-amino-1-ácido-benzoico-5-ácido-sulfónico-etanolamida, son disueltas en 200 partes de agua caliente con 10 partes en volumen de lejía de sosa-10-n, mezcladas con 25 partes en volumen de solución de nitrito sódico-4-, e incorporadas después del enfriamiento, a gotas, en una



201544

- mezcla de 30 partes de ácido clorhídrico concentrado y 100 partes de agua. Mediante enfriamiento se mantiene una temperatura de 5-8°. Seguidamente se neutraliza con bicarbonato sódico, se adicionan aún 3 partes de bicarbonato sódico, y se incorpora una solución enfriada a 5° de 25,5 partes de 1-(3',4'-dicloro-fenil)-3-metil-5-pirazolona en 200 partes de agua y 14 partes en volumen de lejía de sosa-10-n; se agita dos horas a 0-5°, se calienta seguidamente la masa gelatinosa a 70°, y se segrega por acidificación el colorante, por adición de 45 partes de ácido clorhídrico concentrado. El colorante es separado por filtración, lavado con agua y calentado a ebullición en 800 partes de agua, a la cual se ha adicionado aún 12 partes de sosa anhidra, durante cuatro horas con 200 partes de una solución de cromosalicilato de amonio (correspondiente a 5,2 partes de Cr) bajo reflujo y agitación. Seguidamente, el colorante es precipitado con sal de cocina, separado por filtración y secado. Representa un polvo amarillo pardusco que se disuelve, bien en agua caliente y que tiñe la lana de baños neutro, o ligeramente ácido acético en matices de un amarillo rojizo de muy buena solidez a lavado, batanado, álcali, y luz.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 7.

- Se disuelve 2 partes del colorante según el Ejemplo 1 en 3000 partes de agua, se adiciona 1,6 partes de cromato sódico, 2,4 partes de sulfato amónico, y 10 partes de sal de Glauber; se introduce, a 30°, 100 partes de lana, se calienta en media hora a ebullición, se mantiene durante 2 horas en ebullición, con buenas pasadas de la lana, se aclara y se seca. La lana es teñida según este procedimiento en un matiz amarillo dorado, saturado, de muy buena solidez a luz, batanado y álcali
- 25.
- 30.

201544



EJEMPLO 8.

5. Se disuelve 2 partes del colorante según el Ejemplo 3 en 4.000 partes de agua, se adiciona 10 partes de sal de Glauber; se introduce, a 50°, 100 partes de lana, se calienta en el curso de 1/4 de hora a ebullición, y se mantiene, bajo buenas pasadas de la lana, durante 1/2 hora en el punto de ebullición; se aclara y se seca. En esta operación, la lana es teñida muy uniformemente en matiz amarillo rojizo de muy buena solidez a luz, lavado y agua de mar.
10. La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras variantes 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, empleando los medios, proporciones, tiempos y temperaturas más adecuados a cada caso: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.
- 15.

N O T A

20. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 64.105, depositada el 23 de enero de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

25. 1ª.- Procedimiento para la preparación de o-oxi-o'-carboxi-azocolorantes, especialmente aptos para la tintura de fibras proteicas o mezclas que las contienen, caracteriza



201544

do porque se copula 2-amino-1-ácido-benzoico-4- o -5-amidas de ácido sulfónico diazotadas, en las cuales puede estar substituido un átomo de hidrógeno del grupo sulfamida por el

grupo oxietilo, con 1-fenil-3-metil-5-pirazolonas que pueden

5. contener en el radical fenilo los substituyentes usuales en los azocolorantes, pero ningunos substituyentes ácidos que forman sales, después de lo cual son tratados eventualmente, los monoazocolorantes obtenidos, según métodos conocidos,

con medios que ceden cromo, en tales cantidades que, por lo

10. menos 1 átomo de cromo, recae sobre dos moléculas de colorante.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el empleo de 1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolonas como componentes de copulación que eventualmente están

15. substituidos por un átomo de cloro ulterior en posición-4' o -6' del radical fenilo.

3ª.- Procedimiento para la preparación de o-oxi-o'-carboxi-azocolorantes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria
20. descriptiva, que consta de doce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de enero de 1952.

J. R. GEIGY.- A.G.

p.a.