



15 JUL 1912

204532

PATENTE
DE
INVENCIÓN

532

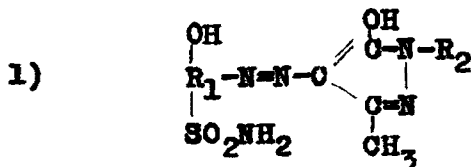
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZOCOLORANTES CON
TENIENDO METAL", a favor de la firma suiza, CIBA, Société
Anonyme, de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a valiosos nuevos azo-
colorantes conteniendo metal, si se hace reaccionar con mono-
azocolorantes que están exentos de grupos de ácido sulfónico
y grupos carboxilo, y que corresponden a la fórmula general

5.



en la cual significan

R₁ un radical benzol engarzado al grupo azo en posición-
-o con respecto al grupo oxi, y

10.

R₂ un radical benzol que contiene, a lo menos, un subs-
tituyente que no presente efecto solubilizante,

medios que ceden cobalto, o cromo, de modo que se originan
colorantes conteniendo metal que contienen por molécula de

15.

monoazocolorante menos que un átomo de cobalto o de cromo en

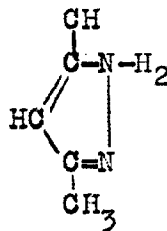
204532



engarce complejo:

Los monoazocolorantes correspondientes a la fórmula antes citada, que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, pueden obtenerse, si se copula o-oxidiazocompuestos de la serie de los benzoles, libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, los cuales contienen un grupo de amida de ácido sulfónico, con pirazolonas de la fórmula.

5.



10.

en la cual H₂ corresponde a la definición indicada.

15.

Tales pirazolonas pueden ser preparadas con arreglo a métodos usuales, Se cita, como ejemplos de pirazolonas que entran en consideración, las siguientes: 1-(3'- o 4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona. 1-(3'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-amilfenil terciario)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2',5'-dibromofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona. Como particularmente valiosa se muestra la 1-(3'- o 4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona.

20.

25.

Como o-oxidiazocompuestos de la serie de los benzoles que contienen un grupo de amida de ácido sulfónico, entran en consideración para la preparación de los colorantes que para el presente procedimiento sirven de materias de partida, diazocompuestos de tales o-oxiaminas de la serie de los benzoles, cuyos núcleos bencénicos pueden contener, además, de los grupos de amida de ácido sulfónico, -hidroxilo y -amino, aún ulteriores substituyentes, como átomos de halóge-

30.



no (vg. cloro), crupos alcoholos (vg. metilo), grupos alcexi (vg. metoxi), grupos nitro, grupos -CO-alcoholos (vg. -CO-CH₃), grupos acilamino (vg. cloro), grupos alcoholos (vg. -CO-CH₃), grupos acilamino (vg. acetilamino). Como particularmente valiosas se muestran la amida de ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, amida de ácido 6-cloro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, amida de ácido 6-cloro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico y, particularmente, la amida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-, o -5-sulfónico.

5.

La copulación de los o-oxidiazocompuestos con las pirazolonas puede llevarse a cabo según métodos usuales, de cuyo conocidos, por ejemplo, en medio ligeramente ácido hasta alcalino.

10.

Después de terminada la reacción de copulación, para la metalización, pueden ser fácilmente separados, eventualmente después de adición de cloruro sódico, los colorantes de la mezcla de copulación, mediante filtración, puesto que son solamente poco hidrosolubles. Oportunamente son utilizados para la metalización como tortas de filtración, sin secado intermedio. En algunos casos resulta posible, asimismo, llevar a cabo la metalización sin separación intermedia, directamente en la mezcla de copulación.

15.

20.

Los monoazocolorantes, obtenibles conforme a las indicaciones anteriores, que sirven en el presente procedimiento como materias de partida, en parte son nuevos. En general, no resultan particularmente bien hidrosolubles tampoco como compuestos alcalinos. De todos modos, una parte de los mismos resulta en esta forma todavía lo suficientemente soluble para poder ser bien teñidos de baños tintóreos, que no necesitan adición de ácido, por ejemplo, según el procedimiento de cromado en baño único.

25.

30.

El tratamiento con los medios que ceden cobalto, o

274532



- cromo, tiene lugar, con arreglo al presente procedimiento, de modo que se origina un colorante conteniendo metal, que contiene por molécula de colorante monoazoico menos que un átomo de cobalto, o cromo. en engarce complejo. Conforme a
5. eso resulta oportuno llevar a cabo la metalización con tales medios que desprender cobalto, o cromo, y de acuerdo con tales métodos, que según la experiencia suministran compuestos metálicos complejos de esta composición. En general, es recomendable utilizar sobre una molécula de un colorante monoazoico menos que un átomo de cobalto, o cromo y / o llevar
10. a cabo la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Conforme a eso, resultan también particularmente bien apropiados para llevar a cabo el presente procedimiento, aquellos medios que ceden cobalto, y cromo, que resultan estables
15. en medio alcalino, como por ejemplo, tales cromocompuestos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos, o, de preferencia, de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos, que contienen el cromo en enlace complejo. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos pueden indicarse, entre otros, ácido láctico, ácido glicólico,
20. ácido cítrico y, particularmente, ácido tártrico, mientras que se debe mencionar de los ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos, por ejemplo, tales de la serie de los benzoles como el ácido 4-, 5-, o 6-metil-1-oxibenzol-2-carboxílico y, ante todo, el ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico, no substituído
25. ulteriormente. Convenientemente se utiliza como medios que ceden cobalto, sales de cobalto como sulfato cobáltico, o acetato cobáltico. Otros medios que ceden metal que los medios mencionados, que desprenden cobalto y cromo, también resultan apropiados para la preparación de los colorantes conteniendo
30. metal, según el invento, siempre que estén en condiciones de

204532



ceder un metal que sea apto para unirse con monoazocolorantes formando tales complejos que contienen menos que un átomo de metal por molécula de monoazocolorante.

5. La transformación de los colorantes en los cobalto- y cromocompuestos complejos, tiene lugar, con ventaja, en el calor, en abierto o bajo presión, por ejemplo, a temperatura de ebullición de la mezcla reaccional, eventualmente, en presencia de adiciones adecuadas, por ejemplo, en presencia de sales de ácidos orgánicos, de bases, disolventes orgánicos, u otros medios que fomentan la formación de complejos.

10. Una forma especial de ejecución del presente procedimiento, está caracterizada, porque se parte de mezclas de dos distintos monoazocolorantes metalizables que ambos corresponden a la definición general, mencionada al principio, o de los cuales uno corresponde a la definición general, mencionada al principio, y el otro es un o,o'-dioximonoazocolorante que está exento de grupos de ácido sulfónico, y-carboxilo.

20. Como ejemplos de o,o'-dioximonoazocolorantes que entran en cuenta para la forma de ejecución mencionada en último lugar del presente procedimiento, se citan o,o'-dioximonoazocolorantes de las series de los benzol-azo-benzoles, -benzol-azo-naftalinas, -benzo-azo-pirazolonas, -benzol-azo-quinolinas, -naftalina-azo-pirazolonas, o -naftalín-azo-naftalinas, como por ejemplo, aquellos que son obtenidos por copulación de aminobenzoles diazotados que están libres de grupos de efecto solubilizante, como 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenzol, o 4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenzol con oxibenzoles que no contienen grupos de poder solubilizante, como 4-metil-2-acetilamino-1-oxibenzol, o 4-amilo-terciario-1-oxibenzol.



Con esta forma de ejecución del procedimiento se lleva a cabo, desde luego, asimismo, el tratamiento con los medios que ceden metal, de manera que se van originando colorantes conteniendo metal, que contienen menos que un átomo de metal por molécula de monoazocolorante en enlace complejo.

5.

Los colorantes, obtenibles según el presente procedimiento, pueden prepararse, asimismo, con arreglo a una modificación de este procedimiento, de modo que se hace reaccionar con monoazocolorantes libres de metal, compuestos complejos conteniendo un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo por molécula de monoazocolorantes (complejos 1:1) utilizando, al efecto, por lo menos, un monoazocolorante, o respectivamente, un compuesto metálico de un monoazocolorante, que está libre de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo y que corresponde a la fórmula general (1).

10.

15.

En este procedimiento modificado se puede determinar las materias de partida, de modo que, o el monoazocolorante que existe en el compuesto metálico complejo (complejo-1 : 1) o el colorante exento de metal, o ambos, corresponden a la fórmula general, arriba indicada.

20.

Los complejos-1 : 1, conteniendo cromo, que sirven en este procedimiento modificado como materias de partida, pueden prepararse con arreglo a métodos, de suyo conocidos, de modo que se transpone, por ejemplo, los monoazocolorantes, exentos de metal que forma complejos, en medio ácido con un exceso de una sal de cromo trivalente, como por ejemplo, fluoruro cromico, o un sulfato cromico, a temperatura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que rebasan los 100°C. Al efecto, se puede partir de un O,O'-dioximonoazocolorante de las composiciones arriba indicadas, o del correspondiente

25.

30.

204532

15



o-alooxi-o'-oximonoazocolorante.

5. La transposición de los complejos-1 : 1, obtenibles de este modo, con los colorantes exentos de metal, tiene lugar, convenientemente, por reacción, en medio acuoso, neutro, hasta alcalino, a temperaturas ordinarias, o aumentada.

10. Para obtener, asimismo, según el procedimiento modificado, los complejos-1:2 que se distinguen particularmente por su buena solubilidad, resulta generalmente recomendable, transponer cantidades aproximadamente equimoleculares del colorante conteniendo metal (complejo-1 : 1) y del colorante exento de metal entre sí.

15. Los nuevos productos obtenibles con arreglo al presente procedimiento y su variante, son cobalto- o cromocompuestos que contienen dos monoazocolorantes en un tal complejo que presenta la relación del número de los átomos de cobalto, o cromo, en enlace complejo, al número de las moléculas de monoazocolorante en enlace complejo con el cobalto o cromo, menor que 1 : 1, pero de preferencia, de aproximadamente 1 : 2, y en el cual los dos monoazocolorantes existentes son
20. o,o'-dioximonoazocolorantes libres de grupos de ácido sulfónico y carboxilo, de los cuales, a lo menos uno, corresponde a la fórmula general (1). Particularmente valiosos son los cobalto-, y ante todo, los cromocompuestos de esta índole que
25. contienen dos monoazocolorantes que ambos corresponden a la fórmula general (1) y tales que contienen dos monoazocolorantes que presentan la misma composición.

30. Los nuevos colorantes conteniendo cobalto y cromo, son hidrosolubles, y precisamente mejor solubles que los colorantes de partida exentos de metal, utilizados para su preparación. Se prestan para teñir y estampar las materias más



204532

diversas, pero, ante todo, para teñir materiales animales, como seda, cuero, y, particularmente, lana, pero, asimismo, para teñido y estampado de fibras sintéticas a base de super poliamidas y superpoliuretanos. En contraposición a los cro

5. mocompuestos de colorantes conteniendo grupos de ácido sulfónico, con los cuales se tiñe, convenientemente, de baño marcadamente ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico, resultan estos nuevos compuestos metálicos de monoazocolorantes exentos de grupos de ácido sulfúrico, ante todo, apropiados para teñir
10. de baño neutro hasta ligeramente ácido, de preferencia, ácido acético. Las coloraciones de lana, así obtenibles, se distinguen por su uniformidad, muy buenas propiedades de solidez a la humedad y muy buena solidez a la acción de la luz.

- Los siguientes ejemplos sirven para dilucidar el invento, sin limitarlo de manera alguna. Al efecto, significan, donde no se indica lo contrario, las partes, partes en peso, los por cientos, porcentajes en peso, estando indicadas las temperaturas en grados Celsius.
- 15.

EJEMPLO

20. 18,8 partes de amida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico son disueltas en 50 partes de agua y en 14 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento, y diazotadas a 0 - 5° con una solución acuosa de 6,9 partes de nitrito sódico. La diazosuspensión neutralizada con carbonato sódico es vertida,
25. a 10 - 12°, en una solución a base de 22 partes de 1-(4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, 50 partes de agua, y 14,6 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento. La copulación transcurre muy rápidamente. El colorante es completamente segregado por adición de cloruro sódico. La pasta de colorante,
30. obtenida por separación mediante filtración es amasada

204532



5. en 250 partes de agua y mezclada con 120 partes de una solución de cromosalicilato de sodio-potasio con un contenido de cromo de un 2,6 por ciento, así como 6,7 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento. El conjunto es calentado durante 3 horas en el reflujo. Después de este lapso está terminado el cromado. Se adiciona 13 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, en cuya operación se presenta la disolución completa y se concentra el conjunto por evaporación en el vacío. El colorante obtenido representa un
10. polvo pardo rojizo que se disuelve fácilmente en el agua con un color rojo anaranjado y que tiñe la lana de baño ácido acético en matices de un anaranjado de muy buenas solididades a luz y lavado.

15. La solución de cromosalicilato de sodio-potasio es obtenida por ebullición de 362 partes de una solución de sulfato crómico acuosa con un contenido de cromo de un 7,2 por ciento con 138 partes de ácido salicílico, disolviendo el ácido cromosalicílico formado por adición de 166 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento y tanta solución de hidróxido sódico al 37 por ciento que existe marcada reacción alcalina a la fenolftaleína y graduando con agua a 1000 partes.
- 20.

25. Se obtiene colorantes similares que tiñen la lana en los matices relacionados en la columna III del cuadro siguiente, si se trata los monocolorantes que resultan obtenibles a base de los diazocompuestos de copulación mencionados en las columnas I y II, conforme al método arriba descrito con medios que ceden cromo.



204532

I	II	III
Amida de ácido 2-amino- -1-oxibenzol-4-sulfónico	1-(3'-clorofenil)-3-metil-5- -pirazolona	color naranja
- id. -	1-(2'-clorofenil)-3-metil-5- pirazolona	-id-
- id. -	1-(2',5'-diclorofenil)-3-me til-5-pirazolona	-id-
5. Amida de ácido 6-nitro-2- -amino-1-oxibenzol-4- sulfónico	1-(4'-clorofenil)-3-metil-5- -pirazolona	-id-

EJEMPLO 2.

- 18,6 partes del colorante a base de 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 4-acetilamino-1-oxibenzol,
10. y 21,4 partes del colorante a base de amida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico diazotada y 1-(4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, ambos colorantes en forma de una pasta húmeda (torta de filtración) son amasadas en 800 partes de agua, así como 120 partes de una solución de cromosalicilato
15. de sodio-potasio con un contenido de cromo de un 2,6 por ciento y calentadas, después de la adición de 5 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento durante tres horas en el reflujo. Después de este lapso ha quedado terminada la formación de complejo mixto. El colorante es segregado completamente por adición de cloruro sódico y neutralización
20. con ácido acético. El colorante, separado por filtración, secado, representa un polvo pardo oscuro que se disuelve en agua caliente y que tinte la lana de baño acético en matices de un pardo rojizo de muy buenas solidez a lavado y luz.
25. En el siguiente cuadro están relacionados otros cromocompuestos complejos, de o,o'-dioxiazocolorantes que pueden ser obtenidos según el procedimiento arriba descrito. En las columnas I y II están indicados los dos o,o'-dioxiazocolorantes en enlace complejo al cromo, y en la columna III
30. los matices obtenibles al teñir lana con el complejo mixto de baño acético.

132



852

I

II

III

Amida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico → -5-pirazolona

4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenzol → 4-metil-2-ace

pardo rojizo

- id. -

4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenzol → 4-metil-2-acetil amino-1-oxibenzol

pardo

5.

EJEMPLO 3.

4,08 partes del colorante a base de amida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico diazotada y 1-(4-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona son suspendidas como turtó de filtración húmedo en 100 partes de agua y disueltas por adición de 5 partes en volumen de solución de 2-n de hidroxido sódico y calentamiento. La solución de colorante teniendo aproximadamente 80° de calor es mezclada con 30 partes de una solución de sulfato de cobalto de 70° de calor con un contenido de cobalto de un 1,3 por ciento. Al cabo de un breve tiempo está terminada la formación de complejo y el cobalto compuesto del colorante puede ser segregado por adición de cloruro sódico y ácido acético diluido. El colorante secado es un polvo de coloración parda y tiñe la lana y las fibras a base de superpoliamidas en matices amarillo-parduzcos, muy sólidos a la acción de la luz.

10.

15.

20.

EJEMPLO 4.

En un baño tintóreo que en 4.000 partes de agua contiene 1 parte del colorante conteniendo cromo, obtenible según el ejemplo 1, apartados 1 y 2, y 10 partes de sulfato sódico cristalizado, se introducen 100 partes de lana bien humectada a 40-50°, adicionando 3 partes de ácido acético al 40 por ciento, apurando dentro de media hora a ebullición, y se tiñe hirviendo 3/4 de hora. Finalmente es aclarada la lana con agua fría y secada. Se obtiene una coloración integral anaranjada de muy buenas solididades a lavado y luz.

25.

30.

204532 798



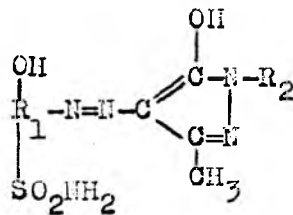
Se llega al mismo resultado también, si al baño tintóreo no es adicionado ningún ácido acético.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras variantes de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse en cualquier forma, empleando los medios, proporciones y temperaturas más adecuados a cada caso; por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la solicitud de patente suiza nº 69.891, de fecha 18 de julio de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes conteniendo metal, caracterizado porque se hace reaccionar con monoazocolorantes que están exentos de grupos de ácido sulfónico y carboxilo y que corresponden a la fórmula general.



en la cual significan

204532 156

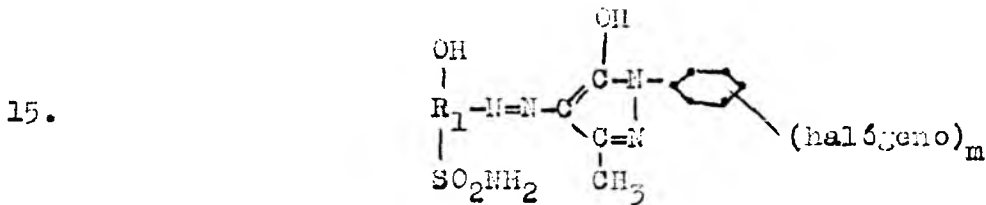


R₁ un radical benzol, enlazado al grupo azo en posición-o con respecto al grupo oxi, y

R₂ un radical benzol conteniendo, por lo menos, un substituyente que no presenta poder solubilizante,

5. medios que ceden cobalto o, de preferencia, cromo, de tal manera que se forman azocolorantes conteniendo metal, los cuales contienen, por molécula de monoazocolorante, menos que un átomo de cobalto o de cromo en enlace complejo.

10. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se hace reaccionar con monoazocolorantes que están exentos de grupos de ácido sulfónico y carboxilo y que corresponden a la fórmula general

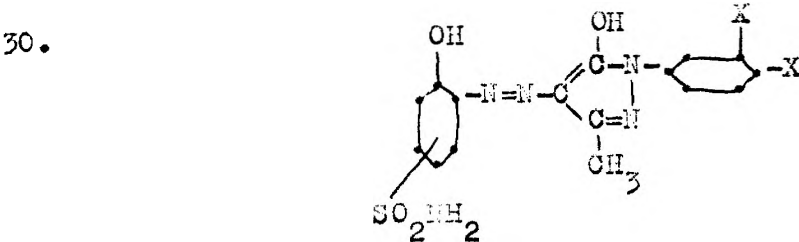


en la cual significan

R₁ un radical de benzol enlazado al grupo azo, en posición-o con respecto al grupo oxi, y

20. m un número entero por el valor de, a lo sumo, 2.
medios que ceden cobalto, o de preferencia, cromo, de tal modo que se originan azocolorantes conteniendo metal, que por molécula de monoazocolorante contienen menos que un átomo de cobalto o de cromo, en enlace complejo.

25. 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque se hace reaccionar con monoazocolorantes que están exentos de grupos de ácido sulfónico y carboxilo, y que corresponden a la fórmula general





en la cual, una de las dos X significa un átomo de cloro y la otra un átomo de hidrogeno, medios que ceden cobalto, o de preferencia cromo, de tal modo que se van formando azo-colorantes convenientemente metal, que por molécula de monoazocolorante contienen menos que un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo.

5.

4^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1 a 3, caracterizado porque se utiliza menos que un átomo de cobalto o cromo por molécula de monoazocolorante.

10.

5^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque se emplean cromocompuestos que contienen un ácido o-oxicarboxílico aromático, de preferencia ácido salicílico, en enlace complejo, como medios que ceden metal.

15.

6^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1^a a 5^a, caracterizado porque se parte de mezclas de dos distintos o,o'-dioximonoazocolorantes, exentos de grupos de ácido sulfónico y carboxilo, de los cuales, a lo menos, el uno, presenta la composición indicada en una de las reivindicaciones de patente 1 a 3.

20.

7^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1^a a 5^a, caracterizado porque se parte de mezclas de distintos monoazocolorantes metalizables, que todos presentan la composición indicada en una de las reivindicaciones de patente 1 a 3.

25.

8^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1^a a 3^a y 6 a 7^a, caracterizado porque se transpone un cobalto- o cromocompuesto de un monoazocolorante que contiene por molécula de colorante un átomo de cobalto, o respectivamente, de cromo en enlace complejo, con un monoazocolorante exento

30.

204532

15



de metal, a cuyo efecto se determina los monoazocolorantes, exento de metal y el que contiene metal, de modo que el uno presenta la composición indicada en una de las reivindicaciones de patente 1 a 3, mientras que el otro es un o,o'-dioxi-monoazocolorante exento de grupos de ácido sulfónico y carboxilo.

5.

9ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes conteniendo metal.

10.

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

Madrid, a 15 de Julio de 1952.-

JAME ISERN MIRALLES