

204870

5 AG



CERTIFICADO

DE

204870

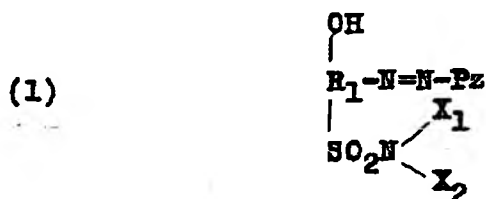
ADICION

Por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL, N° 204.856 por "Procedimiento para la preparaci3n de azocolorantes, conteniendo metal", a favor de la firma suiza, CIBA, Societ3 Anonyme, de Basilea (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente principal est3 descrito un procedimiento para la preparaci3n de azocolorantes conteniendo metal, que se caracteriza porque se hace reaccionar con monoazocolorantes que est3n exentos de grupos de 3cido sulf3nico y grupos carboxilo, y que corresponden a la f3rmula general

5.



10.

en la cual significan

R₁ un radical benc3nico, enlazado al grupo azo en posici3n-o con respecto al grupo oxí,

Pz un radical 5-pirazolona que est3 enlazado en posici3n-4 al grupo azo,

15.

X₂ hidr3geno, un radical alquilo o, juntamente con X₁ y -N- un radical heteroc3clico, y

204870



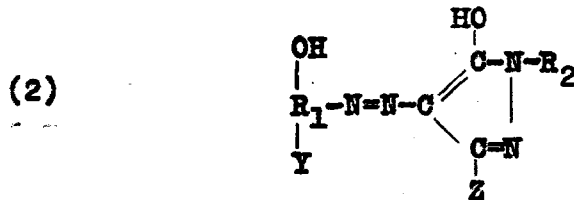
X₁ un radical alquilo, -aralquilo, -cicloalquilo, o -arilo,

medios que ceden cobalto, o cromo, de tal modo que se forman colorantes conteniendo metal que, por molécula de monoazocolorante contienen menos de un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo.

5.

Ahora bien, se ha encontrado que, según el procedimiento de la patente principal, son asimismo obtenibles varios azocolorantes conteniendo metal, si se hace reaccionar con monoazocolorantes de la fórmula

10.



15.

en la cual significan

R₁ un radical benzol, exento de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, enlazado al grupo azo en posición-o con respecto al grupo oxi,

Y un grupo de amida del ácido sulfónico substituido,

20.

Z un grupo metilo, o un grupo de amida del ácido carboxílico, y

R₂ un radical alquilo, o -arilo, exento de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, o un átomo de hidrógeno,

25.

medios que ceden cobalto, o cromo, de tal modo que se originan colorantes conteniendo metal que contienen por molécula de monoazocolorante menos de un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo.

30.

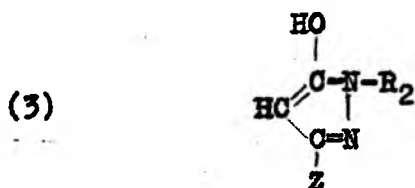
Los monoazocolorantes correspondientes a la fórmula antes indicada, que en el presente procedimiento sirven como

204870



materias de partida, pueden obtenerse de modo que se copula o-oxidiazocompuestos de la serie de los benzoles, exentos de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, que contienen un grupo de amida del ácido sulfónico substituido, con azo

5. componentes igualmente exentos de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, de la fórmula



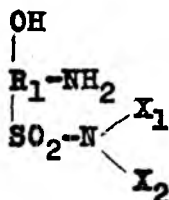
10.

en la cual R_2 y Z tienen el significado arriba mencionado.

Como o-oxidiazocompuestos de la serie de los benzoles que contienen un grupo de amida del ácido sulfónico substituido, entran en consideración para la preparación de los colorantes que en el presente procedimiento sirven como materias de

15. partida, compuestos diazocicos de tales o-oxiaminas de la fórmula

20.



en la cual significan

R_1 un radical de benzol que lleva los grupos oxi y amino en posición-o, uno con respecto al otro,

25.

X_1 un radical alifático, aralifático, o aromático, y

X_2 un átomo de hidrógeno, un radical alifático, o juntamente con X_1 y $-\text{N}-$ un radical heterocíclico. Además de los grupos de amida del ácido sulfónico, hidroxilo, y

amino, pueden estar contenidos en el radical benzol R_1 de dichas o-oxiaminas, aún ulteriores substituyentes, como átomos

30.



204870

- de halógeno (por ejemplo, cloro), grupos alquilo (por ejemplo, metilo), grupos alcoxi (por ejemplo, metoxi), grupos nitro, grupos -CO-alquilo (por ejemplo, -CO-CH₃), grupos acilamino (por ejemplo, acetilamino). Resultan particularmente valiosas, la N-metil- ó N-dietilamida del ácido 4-metoxi-2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico, N-metilamida del ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, N-metil- ó N-fenilamida del ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico, N-metilamida del ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico, N-metilamida del ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico y, particularmente, la N-metil-, N-etil-, N-isopropil-, N-n-butil-, N-beta-oxietil-, N-beta-metoxietil-, N-beta-cloretil-, N-octil-, N-ciclohexil-, N-fenil-, N-dimetil-, N-dietil-, N-etilfenil-, N-metilfenilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico y las correspondientes amidas del ácido 2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico, además la N-bencilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4- ó -5-sulfónico y la pirrolidida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4- ó -5-sulfónico.
20. Como azocomponentes de la fórmula indicada (3) pueden utilizarse, al efecto, por ejemplo, los siguientes: 3-metil-5-pirazolona, 1-alquil-3-metil-5-pirazolonas como la 1-metil-, la 1-n-propil-, la 1-isopropil-, la 1-n-butil-, la 1-n-hexil-, ó la 1-n-octil-3-metil-5-pirazolona; además 1-ciclohexil- ó 1-aryl-3-metil-5-pirazolonas como la 1-alfa-naftil-3-metil-5-pirazolona, pero, de preferencia, 1-fenil-3-metil-5-pirazolonas como la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, no ulteriormente substituida, 1-(2'-, 3'- ó 4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, amida del ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolona-3'- ó -4'-sulfónico, la 1-(2'-, 3'- ó 4'-metilfenil)-
- 25.
- 30.



204870

5. -3-metil-5-pirazolona, 1-(3'- ó 4'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-amilfenil-terc.)-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'- ó 4'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-amilfenil-terc.)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2',5'-dibromofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-metil-4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona y, además, amidas del ácido 4-pirazolona-3-carboxílico que pueden estar substituidas o no substituidas en posición-1? como la anilida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, la p-clorocanilida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, metil-, etil-, isopropil-, n-butil- o ciclohexilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, N-dimetil- o -dietilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, amida del ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico, o la correspondiente metil-, etil-, isopropil-, n-butil-, o dimetilamida, amida del ácido 1-(4'-cloro)-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico.
- 10.
- 15.

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

20. Después de terminada la reacción de copulación, pueden separarse fácilmente, por filtración, los colorantes para la metalización, de la mezcla de copulación, eventualmente después de adición de cloruro sódico, puesto que son solamente poco solubles en agua. Son convenientemente utilizados, para la metalización, como turtós de filtración sin secado intermedio. En algunos casos, resulta posible también llevar a cabo la metalización, sin segregación intermedia, directamente en la mezcla de copulación.
- 25.

30. Los monoazocolorantes, obtenibles según las indicacio

204870



nes anteriores, que en el presente procedimiento sirven de materias de partida, en parte son nuevos. En general, incluso como compuestos alcalinos, no resultan particularmente solubles en agua. De todos modos, una parte de los mismos, resulta en esta forma todavía tan bien soluble, que pueden utilizarse para teñir lana en baños tintóreos que no requieren adición de ácidos, por ejemplo, con arreglo al procedimiento de cromado en un solo baño.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Según el presente procedimiento tiene lugar el tratamiento con los medios que desprenden cobalto, o cromo, de modo que se origina un colorante conteniendo metal que, por molécula de monoazocolorante, contiene menos de un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo. Por consiguiente, resulta conveniente llevar a cabo la metalización con tales medios que ceden cobalto, o cromo, y con arreglo a tales métodos que según la experiencia, suministran compuestos metálicos complejos de esta composición. En general, es recomendable emplear sobre una molécula de un monoazocolorante menos de un átomo de cobalto, o cromo, y/o llevar a cabo la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por consiguiente, resultan particularmente bien apropiados para llevar a cabo el procedimiento, aquellos medios que ceden cobalto, y cromo, que son estables en medio alcalino, como por ejemplo, cobalto- o cromocompuestos complejos de ácidos dicarboxílicos o de ácidos oxicarboxílicos alifáticos, o de preferencia, cromocompuestos de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos que contienen el cromo en enlace complejo. Como ejemplos de ácidos dicarboxílicos y ácidos oxicarboxílicos alifáticos pueden citarse, entre otros, ácido oxálico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico, y, particularmente, ácido tártrico, mientras

204875



que han de mencionarse de los ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos, por ejemplo, tales de la serie de los benzoles como ácido 4-, 5-, o 6-metil-1-oxibenzol-2-carboxílico, y, ante todo, el ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico, no ulteriormente substituído. Pero, como medios que desprenden cobalto se utiliza, de preferencia, compuestos sencillos del cobalto bivalente, como sulfato de cobalto o acetato de cobalto y, eventualmente, hidrúrido de cobalto.

5.

La transformación de los colorantes en los compuestos de cobalto y de cromo complejos se efectúa, con ventaja, en el calor, en vaso 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 de disolventes orgánicos, u otros medios que fomentan la formación de complejos.

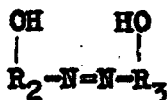
10.

15.

Una forma de ejecución particular del presente procedimiento, se caracteriza porque se parte de mezclas de dos distintos colorantes monoazoicos metalizables, que correspondan ambos a la definición general, mencionada al principio, o de las cuales una corresponda a la definición general, mencionada al principio, siendo el otro un o,o'-dioximonoazocolorante de la serie de las benzolazonaftalinas, exento de ácido sulfónico y grupos carboxilo, de preferencia un tal de la fórmula

20.

25.



en la cual R₂ representa un radical bencénico, de preferencia, un radical bencénico conteniendo grupos de amida del ácido sulfónico, que lleva el grupo aze en posición-o con respecto

30.

204870⁵ AGO



respecto al grupo oxi, y R₃ un radical de naftalina que está enlazado al grupo oxi en posición-1, o de preferencia, posición -2, y al grupo azo en la otra de estas dos posiciones.

- Los o,o'-dioximonoazocolorantes de la serie de las benzol-azo-naftalinas que entran en consideración para la forma de ejecución del presente procedimiento, mencionada en último lugar, pueden obtenerse, de modo que se copula o-oxi diazocompuestos de la serie de los benzoles con oxinaftalinas que copulan en posición vecina a un grupo oxi. Como ejemplos de o-oxidiazocompuestos de la serie de los benzoles se citan aquellos que resultan obtenibles a base de las siguientes aminas: 6-acetilamino-4-nitro-2-amino-1-oxibenzol, 4-nitro- o 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol, 4,6-dinitro- ó -dicloro-2-amino-1-oxibenzol, 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenzol, 6-nitro-15. -4-acetilamino-2-amino-1-oxibenzol, 2-amino-1-oxibenzol-4-metilsulfona, y las amidas del ácido 2-amino-1-oxibenzolsulfónico, citadas más arriba. Como oxinaftalinas entran en cuenta alfa-naftoles, como por ejemplo, la 5-cloro-1-oxinaftalina, 5,8-dicloro-1-oxinaftalina y, ante todo, beta-naftoles, como por ejemplo, 2-oxinaftalina, 6-metoxi- ó 6-bromo-2-oxinaftalina, 1-acetil-, 1-n-butiril-, o 1-benzoilamino-7-oxinaftalina.

- También con esta forma de ejecución del procedimiento se lleva a cabo el tratamiento con los medios que ceden metal, desde luego, de modo que se originan colorantes conteniendo metal, que contienen menos de un átomo de metal por molécula de monoazocolorante en enlace complejo.

- Una forma de ejecución ulterior del presente procedimiento, consiste en el detalle que se lleva a aplicación mezclas de medios que ceden metal, por ejemplo, mezclas de medios que desprenden cobalto y cromo.



204870

- Los colorantes obtenibles con arreglo al presente procedimiento, particularmente los que contienen cromo, pueden ser obtenidos según un método de preparación -por cierto algo más complicado-, de modo que se transpone cromocompuestos de monoazocolorantes (complejos 1 : 1) conteniendo por molécula de monoazocolorante un átomo de cromo en enlace complejo, con colorantes monoazoicos exentos de metal, de terminando al efecto las materias de partida, de modo que el monoazocolorante exento de metal y el que contiene cromo (complejo 1 : 1) están libres de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo y que corresponden ambos colorantes a la fórmula general (2), o un colorante a la fórmula (2), siendo el otro un colorante o,o'-dioximonoazoico de la serie de las benzol-azo-naftalinas.
5. Los complejos 1 : 1 conteniendo cromo, que con el procedimiento modificado sirven como materias de partida, pueden prepararse según los métodos usuales, de suyo conocidos, por ejemplo, de modo que se transpone los monoazocolorantes exentos de metal que forma complejos, en medio ácido, con un exceso de una sal de cromo trivalente, como por ejemplo, fluoruro crómico, o formiato crómico, a temperatura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que rebasan los 100° C. Al efecto se puede partir de un colorante o,o'-dioximonoazoico de las composiciones indicadas arriba, o del correspondiente colorante o-alcoxi-o'-oximonoazoico, debiendo al efecto, en el caso
10. Las materias de partida pueden determinarse, con este procedimiento modificado, de modo que corresponden, o el monoazocolorante existente en el cromocompuesto complejo (complejo 1 : 1), o el colorante exento de metal, o ambos, a la fórmula general (2).
15. Los complejos 1 : 1 conteniendo cromo, que con el procedimiento modificado sirven como materias de partida, pueden prepararse según los métodos usuales, de suyo conocidos, por ejemplo, de modo que se transpone los monoazocolorantes exentos de metal que forma complejos, en medio ácido, con un exceso de una sal de cromo trivalente, como por ejemplo, fluoruro crómico, o formiato crómico, a temperatura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que rebasan los 100° C. Al efecto se puede partir de un colorante o,o'-dioximonoazoico de las composiciones indicadas arriba, o del correspondiente colorante o-alcoxi-o'-oximonoazoico, debiendo al efecto, en el caso
20. Los complejos 1 : 1 conteniendo cromo, que con el procedimiento modificado sirven como materias de partida, pueden prepararse según los métodos usuales, de suyo conocidos, por ejemplo, de modo que se transpone los monoazocolorantes exentos de metal que forma complejos, en medio ácido, con un exceso de una sal de cromo trivalente, como por ejemplo, fluoruro crómico, o formiato crómico, a temperatura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que rebasan los 100° C. Al efecto se puede partir de un colorante o,o'-dioximonoazoico de las composiciones indicadas arriba, o del correspondiente colorante o-alcoxi-o'-oximonoazoico, debiendo al efecto, en el caso
25. Los complejos 1 : 1 conteniendo cromo, que con el procedimiento modificado sirven como materias de partida, pueden prepararse según los métodos usuales, de suyo conocidos, por ejemplo, de modo que se transpone los monoazocolorantes exentos de metal que forma complejos, en medio ácido, con un exceso de una sal de cromo trivalente, como por ejemplo, fluoruro crómico, o formiato crómico, a temperatura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que rebasan los 100° C. Al efecto se puede partir de un colorante o,o'-dioximonoazoico de las composiciones indicadas arriba, o del correspondiente colorante o-alcoxi-o'-oximonoazoico, debiendo al efecto, en el caso
30. Los complejos 1 : 1 conteniendo cromo, que con el procedimiento modificado sirven como materias de partida, pueden prepararse según los métodos usuales, de suyo conocidos, por ejemplo, de modo que se transpone los monoazocolorantes exentos de metal que forma complejos, en medio ácido, con un exceso de una sal de cromo trivalente, como por ejemplo, fluoruro crómico, o formiato crómico, a temperatura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que rebasan los 100° C. Al efecto se puede partir de un colorante o,o'-dioximonoazoico de las composiciones indicadas arriba, o del correspondiente colorante o-alcoxi-o'-oximonoazoico, debiendo al efecto, en el caso

204870



citado en último lugar, efectuarse el cromado bajo tales condiciones que tiene lugar una escisión del grupo alquilo de la agrupación o-alcoxi-o'-oxiazónica.

5. La transposición de los complejos 1 : 1, así obtenibles, con los colorantes exentos de metal, tiene lugar convenientemente en medio acuoso, neutro, hasta alcalino, a temperatura ordinaria, o aumentada.

10. Los productos obtenibles conforme al presente procedimiento y su modificación, son nuevos; son compuestos de cobalto o de cromo que contienen dos colorantes monoazónicos en un complejo tal, en el cual la proporción del número de átomos de cobalto o de cromo en enlace complejo, al número de las moléculas de monoazocolorante en enlace complejo con el cobalto, o cromo, es menor de 1 : 1, pero importa, de preferencia, aproximadamente 1 : 2, y en el cual los dos monoazocolorantes existentes son o,o'-dioximonoazocolorantes libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, de los cuales uno corresponde a la fórmula general (2), mientras que el otro es un o,o'-dioximonoazocolorante de la serie de las benzol-azo-naftalinas, o corresponde, igualmente, a la fórmula (2). Particularmente valiosos son los compuestos de cobalto y de cromo de esta índole que contienen dos monoazocolorantes que ambos corresponden a la fórmula general (2) y, ante todo, tales que contienen dos colorantes monoazónicos que presentan la misma composición.

25. Los nuevos colorantes conteniendo cobalto y cromo son solubles en agua y en medio ligeramente ácido, acuoso, es decir, más bien solubles que los colorantes de partida exentos de metal, usados para su preparación. Son apropiados para el teñido y estampado de las materias más variadas, pero, ante

30.



204870

- todo, para teñir materiales animales, como seda, cuero y, particularmente, lana, pero asimismo para el teñido y estampado de fibras sintéticas a base de superpoliamidas y superpoliuretanos. En contraposición a los compuestos de cromo de colorantes que contienen grupos de ácido sulfónico, con los cuales conviene teñir de baño intensamente ácido, por ejemplo, por ejemplo, ácido sulfúrico, resultan estos nuevos compuestos metálicos de monoazocolorantes libres de grupos de ácido sulfónico, ante todo adecuados para teñir de baño ligeramente alcalino, neutro, hasta ligeramente ácido, de preferencia, ácido acético. Las coloraciones, así obtenibles, se distinguen por uniformidad, buena solidez a carbonizado y deslustrado, muy buenas propiedades de solidez a humedad, por ejemplo, una muy buena solidez a batanado y lavado, así como una muy buena solidez a la luz.
- 5.
- 10.
- 15.

Los siguientes ejemplos sirven para dilucidar el invento, sin limitarlo de modo alguno. Al efecto significan las partes, en tanto no se indica otra cosa, partes en peso, los por cientos por cientos en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

20.

EJEMPLO 1.

- 26,4 partes de anilida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico son disueltas con 80 partes de ácido-2-n clorhídrico, y diazotadas a 0 - 5° con 6,9 partes de nitrito sódico. El compuesto diazoico, difícilmente soluble, es separado por filtración e incorporado en una solución de 10,6 partes de 3-metil-5-pirazolona en 100 partes de agua, 14 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, y 3 partes de carbonato sódico, a 0 - 5°. Después de terminada la copulación se adiciona cloruro sódico, separando el colorante por
- 25.
- 30.



filtración.

204870

5. La pasta de colorante, separada por filtración, es disuelta en 300 partes de agua y 6,7 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, y hervida después de la adición de 60 partes de una solución de cromosalicilato sódico con un contenido de cromo de un 2,6 por ciento, durante 3 horas en el reflujo. Al cabo de este lapso queda terminado el cromado. El colorante es segregado por adición de cloruro sódico, separado por filtración y secado. Representa un polvo hidrosoluble que tiñe la lana de baño ligeramente alcalino, neutro, o ácido acético en tonos de color naranja de muy buena solidez a luz y lavado.

15. Si se disuelve la pasta de colorante, obtenida según el párrafo 1, en 300 partes de agua y 13 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, entonces se obtiene después de adición de 150 partes de una solución de sulfato de cobalto con un contenido de cobalto de un 1,3 por ciento y calentamiento de media hora a 80 - 85°, el correspondiente compuesto cobáltico del colorante. Este complejo de cobalto es segregado por neutralización con ácido acético diluido, filtrando y secado. Representa un polvo hidrosoluble que tiñe lana de baño ligeramente alcalino, neutro, o ácido acético en tonos amarilloparduscos de buena solidez a lavado y luz.

20. En el siguiente cuadro están relacionados otros compuestos metálicos complejos que pueden ser obtenidos según los métodos antes descritos. En la columna I están relacionados los diazocomponentes empleados, en la columna II los azocomponentes, y en la columna III los metales. En la columna IV está indicada la coloración obtenible al teñir lana de

30.

2 48705



baño neutro o ácido acético con el complejo metálico correspondiente.

	I Compuesto diazoico	II Componente de copulación	III Metal	IV Coloración sobre lana
1	Metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico	1-n-butyl-3-metil-5-pirazolona	Co	Color naranja pardusco
2	"	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Cr	rojo
3	Dimetilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Cr	color naranja
4	"	"	Co	amarillo pardusco
5	"	1-(4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona	Cr	color naranja
6	"	"	Co	amarillo pardusco
7	Isopropilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Cr	color naranja
8	"	"	Co	amarillo pardusco
9	Dimetilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico	anilida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico	Cr	rojo azulado
10	Metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico	N-2'-metil-4'-clorofenilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico	Cr	rojo azulado
11	"	anilida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico	Cr	rojo azulado
12	n-butilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico	n-butilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico	Cr	rojo azulado
13	Anilida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico	amida del ácido 1-(4'-clorofenil)-pirazolon-3-carboxílico	Cr	rojo azulado
14	4'-cloroanilida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico	3-metil-5-pirazolona	Co	amarillo pardusco
15	N-metil-anilida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Cr	color naranja
16	"	"	Co	amarillo pardusco
17	N-ciclohexilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico	"	Cr	color naranja
18	"	"	Co	amarillo pardusco

204870



	I Compuesto diazoico	II Componente de copulaci3n	III Metal	IV Coloraci3n sobre lana
19	N-bencilamida del 3cido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulf3nico	"	Cr	color naranja
20	"	"	Co	amarillo pardo
21	anilida del 3cido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulf3nico	3-metil-5-pirazolona	Cr	Color naranja amarillento
22	"	"	Co	pardo amarillento
23	N-metilamida del 3cido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulf3nico	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Cr	Color naranja amarillento

La N-metilamida del 3cido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulf3nico, mencionada como diazocomponente en el Cuadro anterior puede prepararse del modo siguiente:

- 305 partes de 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulfonato s3dico son incorporadas en pequeas porciones en 1200 partes de 3cido clorosulf3nico, bajo agitaci3n a temperatura interior y el conjunto es calentado durante cuatro horas a 150 - 155°. Despu3s del enfriamiento de la masa reaccional, se vierte sobre 3000 partes de hielo y se separa por filtraci3n del cloruro del 3cido 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulf3nico precipitado. (Punto de fusi3n del producto recristalizado de 3ter: 104 - 106°). La pasta h3meda, lavada neutral mediante agua glacial, es amasada con 200 partes de agua y 300 partes de hielo, adicionando gotas, en el decurso de una hora, 225 partes de una soluci3n de metialmina al 35 por ciento. Seguidamente se contin3a unas cuantas horas agitando; finalmente se acidifica con 3cido clorh3drico y se filtra. La N-metilamida del 3cido 2,4-dinitro-1-clorobenzol-6-sulf3nico, obtenida como turt3 de filtraci3n, es incorporada en una soluci3n parcial, o respectivamente, suspensi3n de 185 partes de hidr3xido c3lcico en 800 partes de agua, y el conjun



204870

to es calentado cuatro horas en el reflujo. Después de haber aci-
dificado con ácido clorhídrico, se separa por aspiración la N-me-
tilamida del ácido 2,4-dinitro-1-oxibenzol-6-sulfónico precipita-
do. El producto es disuelto a 30° en 200 partes de agua y 50

5. Partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento y agi-
tado, después de adición de una solución de 80 partes de sulfhi-
drato sódico en 100 partes de agua durante una hora, en cuya
operación tiene lugar una subida de temperatura a 60°. Después
de acidificación con ácido clorhídrico es separado por filtra-
ción la N-metilamida del ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol-6-
-sulfónico obtenida.

10. Si se emplea, en vez de metilamina, una cantidad corres-
pondiente de anilina, entonces se obtiene, con arreglo al méto-
do indicado, la N-fenilamida del ácido 4-nitro-2-amino-1-oxiben-
zol-6-sulfónico.

15. La n-butilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico,
utilizado como azocomponente en el Cuadro de arriba, puede
prepararse de la siguiente manera:

20. 15,6 partes de éster etílico de ácido 5-pirazolon-3-
-carboxílico son calentadas bajo enfriamiento de reflujo duran-
te un prolongado tiempo a 75 - 95° en 40 partes de n-butilamina.
Seguidamente es separada por destilación la n-butilamina en
exceso; el residuo es disuelto en agua, eventualmente, separado
por filtración, de impurezas, y precipitado mediante ácido clor-
hídrico la n-butilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico. La
25. n-butilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, así obtenida,
presenta después de recristalización de alcohol etílico, un pun-
to de fusión bien definido de 246 a 247°.

30. Se llega al mismo producto, si se suspende ácido 5-pira-
zolon-3-carboxílico en un disolvente indiferente, como cloroben

2048705A



sol, adicionando a la suspensión obtenida tricloruro de fósforo y tratando, seguida o simultáneamente, con n-butilamina.

EJEMPLO 2.

5. 21,8 partes del colorante a base de metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico diazotada y 1-(4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona y 20,7 partes del colorante a base de metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico diazotada y 1-acetil-amino-7-oxinaftalina, ambos colorantes en forma de una pasta húmeda (turbó de filtración) son disueltas en 800 partes de agua
10. bajo adición de 440 partes de hidróxido sódico. Después de adición de 125 partes de una solución de cromosalicilato sódico con un contenido de crema de un 2,6 por ciento es hervido durante 4 - 5 horas en el reflujo. Al cabo de este lapso ha quedado terminada la formación de complejo mixto. El colorante puede ser segregado por adición de cloruro sódico y neutralización con ácido acético, o ser obtenido por evaporación total. Secado representa un polvo negro, que se disuelve en agua con color pardo, con rojo pardo en ácido sulfúrico concentrado y que tiñe la lana tanto de baño neutro como ligeramente ácido acético en tonos pardos que tiran al violeta de buenas propiedades de solidez.
- 15.
- 20.

El correspondiente complejo de cobalto puede prepararse del modo siguiente:

25. 21,8 partes del colorante a base de metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico diazotada y 1-(4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, y 20,7 partes del colorante a base de metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico diazotada y 1-acetilamino-7-oxinaftalina, ambos colorantes en forma de una pasta húmeda (turbó de filtración), son disueltos en 800 partes de agua bajo adición de 8,0 partes de hidróxido sódico. Entonces es calentado a 80° y mezclado con 110 partes de una solución de sulfato de
- 30.

204870



coabato con un contenido de cobalto de un 2,95 por ciento. Después de un breve calentamiento a 85° ha quedado terminada la formación de complejo. Por neutralización con ácido acético diluido y adición de cloruro sódico, es segregado el colorante. Secado

5. representa un polvo pardo oscuro que se disuelve en agua con color pardo amarillento, en ácido sulfúrico concentrado con color pardo rojizo y que tiñe la lana, tanto de baño neutro como ácido acético en tonos de un pardo saturado de buenas propiedades de solidez. El colorante se presta, asimismo, para teñir nilón.

10. Si se utiliza en este ejemplo 23,5 partes del colorante a base de metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico diazotada y 1-n-butirilamino-7-oxinaftalina, en vez de las 20,7 partes del colorante a base de metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico diazotada y 1-acetilamino-7-oxinaftalina, entonces son obtenidos un complejo de cromo y uno de cobalto que tiñen la lana, igualmente, en tonos de un pardo que tira al violeta, o respectivamente, pardos.

15.

En el siguiente Cuadro están indicados otros compuestos metálicos complejos que pueden ser preparados según el método indicado en el ejemplo 2. En las columnas I y II van relacionados los dos monoazocolorantes que sirven como materias de partida, y en la columna III los metales. En la columna IV está indicado el tono de la coloración obtenible al teñir la lana con el correspondiente complejo metálico de baño neutro, o ácido acético.

20.

25.

20487013



	I	II	III	IV
1	N-metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico → 1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico → 1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Cr	color naranja
2	"	"	Co	pardo amarillento
3	Ciclohexilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico → 1-fenil-3-metil-5-pirazolona	"	Cr	color naranja
4	bencilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico → 1-fenil-3-metilpirazolona	"	Cr	color naranja
5	metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico → 1-(4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona	6-acetilamino-4-nitro-2-amino-1-oxibenzol 1-acetilamino-7-oxinaftalina	Cr	Pardo
6	"	"	Co	pardo
7	"	metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico 2-oxinaftalina	Cr	pardo que tira al violeta
8 ^{II}	"	"	Co	pardorrojizo
9	"	amida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico 5,8-dicloro-1-oxinaftalina	Cr	pardo que tira al violeta
10	"	"	Co	pardorrojizo
11	metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico 1-fenil-3-metil-5-pirazolona	pirrolidida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico 1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Cr	color naranja
12	"	"	Co	amarillo pardusco

EJEMPLO 3.

En un baño tintóreo que contiene en 4000 partes de agua 1 parte del colorante conteniendo cromo, obtenible según ejemplo 2, párrafo 1º y 2º, y 10 partes de sulfato sódico cristalizado, se introducen 100 partes de lana bien humectada, a 40 - 50°, se adiciona 2 partes de ácido acético al 40 por ciento, se apura dentro de media hora a ebullición, y se tinte hirviendo



204870

3/4 de hora. La lana es, finalmente, aclarada con agua fría y secada. Se obtiene una coloración de un color naranja saturado de buena solidez a humedad y luz.

Se llega al mismo resultado, asimismo, si no se adiciona al baño tintóreo ningún ácido acético.

5.

Con empleo de 100 partes de fibras de superpoliamidas (fibras nilon) en lugar de las 100 partes de lana, es igualmente obtenida una coloración anaranjada sólida a humedad y luz.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevar se a la práctica en otras variantes de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, empleando los medios, aparatos y proporciones más adecuados a cada caso: por quedar todo éllo comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

10.

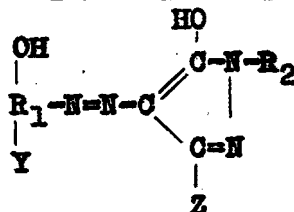
N O T A

15.

Hecha la descripción del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, núm. 204.856 , por "Procedimiento para la preparación de azo colorantes, conteniendo metal", caracterizadas porque se hace reaccionar con colorantes monoazoicos de la fórmula general

20.



25.

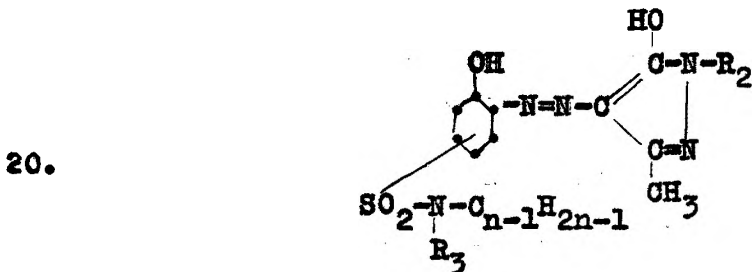
en la cual significan



20487

- R₁ un radical bencénico, libre de grupos de ácido sulfóni-
co y grupos carboxilo, enlazado al grupo azo en posi-
ción-o con respecto al grupo oxi,
- Y un grupo de amida del ácido sulfónico substituido,
- 5. Z un grupo metilo, o un grupo de amida del ácido
carboxílico, y
- R₂ un radical alquilo, o arilo, libre de grupos de ácido
sulfónico y grupos carboxilo, o un átomo de hidrógeno,
medios que ceden cobalto, o cromo, de tal modo que se originan
10. colorantes conteniendo metal que, por molécula de monoazocolo-
rante contienen menos de un átomo de cobalto, o cromo, en enla-
ce complejo.

2ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal,
núm. 204.856 , caracterizadas porque se hace reaccionar con
15. colorantes monoazoicos de la fórmula general



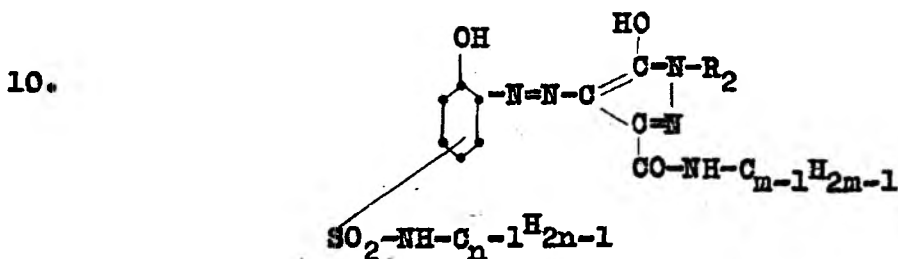
- en la cual significan
- 25. R₂ un radical bencénico, de preferencia halogenado, que
está libre de grupos de ácido sulfónico y grupos car-
boxilo,
 - R₃ un radical bencénico libre de grupos de ácido sulfóni-
co y grupos carboxilo, o un radical alquilo de peso mo-
lecular inferior, y
 - 30. n un número entero por valor de, a lo sumo, 5 medios que



204870

ceden cobalto, o cromo, de tal modo que se forman colorantes conteniendo metal que contienen, por molécula de monoazocolorante, menos de un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo.

5. 3ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, núm. 204.856, caracterizadas porque se hace reaccionar con monoazocolorantes de la fórmula general



en la cual significan

15. R₂ un átomo de hidrógeno o un radical bencénico, de preferencia halogenado, que está libre de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo,

20. n y m sendos guarismos en el valor de a lo sumo 5, medios que desprenden cobalto, o cromo, de tal modo que se originan colorantes conteniendo metal, que por molécula de monoazocolorante contienen menos de un átomo de cobalto o cromo en enlace complejo.

25. 4ª.- Mejoras según una de las reivindicaciones 1ª - 3ª, caracterizadas porque se utiliza menos de un átomo de cobalto, o cromo, por molécula de colorante monoazoico.

30. 5ª.- Mejoras según una de las reivindicaciones 1ª - 4ª, caracterizadas porque se utilizan compuestos de cromo que contienen en enlace complejo un ácido o-oxicarboxílico aromático, de preferencia, ácido salicílico, como medios que desprenden cromo.



204870

5. 6ª.- Mejoras según una de las reivindicaciones 1ª - 5ª, caracterizadas por que se parte de mezclas de dos distintos colo rantes o, o'-dioximonoazoicos, libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, de los cuales uno presenta la composición indi cada en las reivindicaciones de patente 1 a 4ª y que el otro parte nece a la serie de las benzol-azo-naftalinas.

10. 7ª.- Mejoras según una de las reivindicaciones 1ª - 5ª, caracterizadas por que se parte de mezclas de distintos monoazocolo rantes metalizables, que todos presentan la composición indicada en una de las reivindicaciones 1ª - 4ª.

15. 8ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, 204.856 caracterizadas por que se transpone un compuesto de cromo de un co lorante monoazoico que contiene, por molécula de monoazocolorante, un átomo de cromo en enlace complejo, con un colorante monoazoico, exento de metal, a cuyo efecto se determina el monoazocolorante exento de metal y el que contiene cromo, de modo que ambos presen tan la composición indicada en una de las reivindicaciones 1ª - 3ª, o que uno de los mismos presenta esta composición, siendo el otro un colorante o, o'-dioximonoazoico libre de grupos de ácido sulfóni co y grupos carboxilo, de la serie de las benzol-azo-naftalinas.

20. 9ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, 204.856 por "Procedimiento para la preparación de azocolorantes, contenien do metal".

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria des- criptiva, que consta de veintidós hojas, foliadas y escritas a má quina por una sola cara.

Madrid, a 5 de agosto de 1952.

P. a. J A I M E I S E R N M I R A L L E