

2 4 0 8 8



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

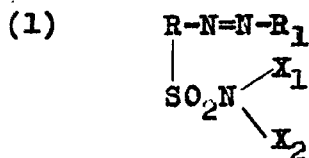
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS, CONTENIENDO COBALTO Y CROMO", a favor de la firma suiza, CIBA, Sociétés Anonyme, de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a valiosos nuevos monoa-zocolorantes que contienen cobalto y cromo, si se hace reaccio-nar con colorantes monoazoicos que están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo y que corresponden a la fórmu-la general:

5.



en la cual significan

10.

R un radical aromático de la serie de los bencoles que contiene en posición-o con respecto al grupo azo un grupo hidroxilo,

 X_1

un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo,

 X_2

un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, -cicloalqui-

15.

lo, o juntamente con X_1 y -N- un radical heterocíclico, y

 R_1

un radical 2-oxinaftalina, enlazado en posición-1 al gru-

2040844A



po azo, a cuyo efecto, en el caso de que X_1 y X_2 representan sendos átomos de hidrógeno, a lo menos uno de los radicales R y R_1 contiene, por lo menos, un substituyente ulterior, pero ningún grupo ácido sulfónico, grupo carboxilo, y grupo acilamino,

5.

medios que desprenden cobalto, o cromo, de tal modo que se originan colorantes conteniendo cobalto, o respectivamente, cromo, que por molécula de colorante contienen menos de un átomo de cobalto, o respectivamente, cromo, en enlace complejo.

10.

Los monoazocolorantes que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, correspondientes a la fórmula arriba indicada, pueden ser obtenidos, de modo que se copula amidas del ácido o-oxidiazobenzolsulfónico, libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, que están substituidas

15.

en el radical de amida del ácido sulfónico y/o contienen en el núcleo bencénico un substituyente ulterior, con 2-oxinaftalina, o por copulación de una amida del ácido o-oxiaminobenzolsulfónico diazotada con 2-oxinaftalinas que contienen, a lo menos, un substituyente, es decir, un radical alquilo, un átomo de

20.

halógeno, un grupo alcoxi, un grupo ciano, un grupo de amida del ácido sulfónico, o un grupo de amida del ácido carboxílico. Al efecto se puede utilizar, por consiguiente, tales amidas del ácido o-oxidiazobenzolsulfónico, cuyos núcleos bencénicos contienen ulteriores substituyentes, como átomos de halógeno (por

25.

ejemplo, cloro), grupos alquilo (por ejemplo, metilo), grupos alcoxi (por ejemplo, metoxi), grupos nitro, grupos -CO-alquilo (por ejemplo, -CO-CH₃), grupos sulfonilo (por ejemplo -SO₂-CH₃). Como particularmente valiosos se muestran los compuestos diazocicos de las siguientes o-oxiaminas:

30.

a) amidas del ácido o-oxiaminobenzolsulfónico, substituidas en

2048



- el núcleo bencénico y/o en el radical de amida del ácido sulfónico, como la amida del ácido 6-cloro- o 6-nitro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, la amida del ácido 4-metoxi-, o 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico, la N-metilamida del ácido 6-nitro-, o 6-cloro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, y particularmente la N-metil-, N-etil-, N-isopropil-, o N-butilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, la N-dimetil- o N-dietilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, la N-ciclohexilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, la pirrolidida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, la N-metil- o N-butilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico, la N-dietilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico, la N-ciclohexilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico.
- b) amidas del ácido o-oxiaminobenzolsulfónico que no contienen ulteriores substituyentes, ni en el núcleo bencénico, ni en el radical de amida del ácido sulfónico, como la amida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4- o -5-sulfónico.

- En la preparación de los colorantes monoazoicos son utilizados como componentes de copulación, por una parte beta-naftol, que sólo ha de copularse con los diazocompuestos indicados bajo a), y, por la otra, tales 2-oxinaftalinas que contienen, a lo menos, un substituyente, pero ningún grupo de ácido sulfónico, grupo carboxilo, y grupo acilamino, como por ejemplo, 6-bromo-, 6-cloro-, o 6-metoxi-2-oxinaftalina, amida del ácido 2-oxinaftalin-3-carboxílico, N-butilamida del ácido 2-oxinaftalin-3-carboxílico, anilidas del ácido 2-oxinaftalin-3-carboxílico, 6-cian-, o 6-metil-2-oxinaftalina, amida del ácido 2-oxinaftalin-6-sulfónico, 6-n-butil-2-oxinaftalina.

- Las 2-oxinaftalinas substituidas pueden ser copuladas tanto con los diazocompuestos citados bajo a), como asimismo, de

204988



preferencia, con los citados bajo b).

La copulación puede llevarse a cabo según métodos usuales, de suyo conocidos, de preferencia, en medio alcalino, por ejemplo, de álcali de carbonato alcalino a álcali de hidróxido alcalino.

5.

Después de terminada la reacción de copulación, los colorantes pueden ser fácilmente separados por filtración, para la metalización, de la mezcla de copulación, ya que son sólo poco solubles en agua. Convenientemente son empleados como turbos de filtración sin secado intermedio para la metalización. En algunos casos resulta posible, asimismo, llevar a cabo la metalización sin segregación intermedia, directamente en la mezcla de copulación.

10.

Los colorantes monoazoicos, obtenibles según las indicaciones anteriores, que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, en parte son nuevos. En general no son particularmente bien solubles en agua, tampoco como compuestos alcalinos. De todos modos resulta una parte de los mismos en esta forma aún bastante soluble para poder teñirse bien de baños tintóreos que no necesitan adición de ácidos. Esto es aplicable, ante todo, para los productos que presentan en el radical del diazo componente un grupo de amida del ácido sulfónico. Los monoazocolorantes de esta composición resultan, por lo tanto, muy bien apropiados para el teñido con arreglo al procedimiento de cromado en baño único.

15.

20.

25.

El tratamiento con los medios que ceden cobalto, o respectivamente, cromo, tiene lugar según el presente procedimiento, de modo que se origina un colorante conteniendo cobalto, o respectivamente, cromo, que contiene por molécula de colorante menos de un átomo de cobalto, o respectivamente, de cromo, en enla

30.

204988



- ce complejo. Por consiguiente, se efectúa la metalización convenientemente, con tales medios que ceden cobalto, o respectivamente, cromo, y conforme a tales métodos que suministran según la experiencia, compuestos complejos de cobalto o, respectivamente, de cromo, de esta composición. En general, se recomienda utilizar sobre una molécula de un colorante menos de un átomo de cobalto, o cromo, y/o llevar a cabo el metalizado en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por lo tanto, resultan particularmente bien apropiados para la realización del
5. procedimiento, aquellos compuestos de cobalto y de cromo, que son estables en medio alcalino, como por ejemplo, tales cobalto- y cromocompuestos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos o, de preferencia, ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos que contienen el cobalto, o respectivamente, cromo, en enlace complejo. Como
10. ejemplos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos pueden citarse, entre otros, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico, y, particularmente, ácido tártrico, mientras que de los ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos han de mencionarse, por ejemplo, tales de la serie de los benzoles, como los ácidos 4-, 5-, o
15. 6-metil-1-oxibenzol-2-carboxílico y, ante todo, el ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico, no ulteriormente substituido. Pero también resultan apropiados como medios que ceden cobalto, sales de cobalto sencillas, como acetato de cobalto, o sulfato de cobalto. Con estas sales de cobalto sencillas se llega, asimismo,
20. a los deseados complejos 1:2, si la metalización se lleva a cabo en medio neutro o alcalino.
- 25.

La transformación de los colorantes en los compuestos de cobalto y de cromo, complejos, tiene lugar, con ventaja, en el calor en vaso abierto, o bajo presión, por ejemplo, a temperaturas de ebullición de la mezcla reaccional, eventualmente en

30.



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.

- Una forma de ejecución particular del presente procedimiento, se caracteriza porque se parte de mezclas de dos distintos colorantes monoazoicos metalizables, que ambos están libres de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo y, de los cuales corresponde, a lo menos, uno a la definición general, mencionada al principio, en tanto que el otro es un o,o'-dioxi monoazocolorante libre de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo, el cual, en el caso de que contenga un grupo nitro, no debe corresponder al tipo benzol-azo-benzol; al efecto, después de luego, es llevado a cabo, asimismo, el tratamiento con los medios que ceden cobalto, o cromo, de modo que se originan colorantes conteniendo cobalto, o respectivamente cromo, que contienen por molécula de colorante menos de un átomo de cobalto, o respectivamente cromo, en enlace complejo. Valiosos productos de esta índole son, por ejemplo, aquellos en los cuales un átomo de cobalto, o respectivamente cromo, se encuentra en enlace complejo con sendas moléculas de dos distintos colorantes que ambos están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, y que ambos corresponden a la fórmula citada al principio
5. miento, se caracteriza porque se parte de mezclas de dos distintos colorantes monoazoicos metalizables, que ambos están libres de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo y, de los cuales corresponde, a lo menos, uno a la definición general, mencionada al principio, en tanto que el otro es un o,o'-dioxi
10. monoazocolorante libre de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo, el cual, en el caso de que contenga un grupo nitro, no debe corresponder al tipo benzol-azo-benzol; al efecto, después de luego, es llevado a cabo, asimismo, el tratamiento con los medios que ceden cobalto, o cromo, de modo que se originan colorantes conteniendo cobalto, o respectivamente cromo, que contienen por molécula de colorante menos de un átomo de cobalto, o respectivamente cromo, en enlace complejo. Valiosos productos de esta índole son, por ejemplo, aquellos en los cuales un átomo de cobalto, o respectivamente cromo, se encuentra en enlace
15. complejo con sendas moléculas de dos distintos colorantes que ambos están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, y que ambos corresponden a la fórmula citada al principio
20. miento, se caracteriza porque se parte de mezclas de dos distintos colorantes monoazoicos metalizables, que ambos están libres de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo y, de los cuales corresponde, a lo menos, uno a la definición general, mencionada al principio, en tanto que el otro es un o,o'-dioxi monoazocolorante libre de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo, el cual, en el caso de que contenga un grupo nitro, no debe corresponder al tipo benzol-azo-benzol; al efecto, después de luego, es llevado a cabo, asimismo, el tratamiento con los medios que ceden cobalto, o cromo, de modo que se originan colorantes conteniendo cobalto, o respectivamente cromo, que contienen por molécula de colorante menos de un átomo de cobalto, o respectivamente cromo, en enlace complejo. Valiosos productos de esta índole son, por ejemplo, aquellos en los cuales un átomo de cobalto, o respectivamente cromo, se encuentra en enlace

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

25. Otra forma de ejecución del presente procedimiento consiste en el hecho de que se lleva a aplicación mezclas de medios que ceden metal, por ejemplo, mezclas de medios que desprenden cobalto, y cromo.
- Los colorantes, obtenibles conforme al presente procedimiento, pueden prepararse según una modificación de este procedimiento, asimismo, de modo que se transpone cobalto- o cromo-compuestos conteniendo por molécula de colorante un átomo de
30. miento, se caracteriza porque se parte de mezclas de dos distintos colorantes monoazoicos metalizables, que ambos están libres de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo y, de los cuales corresponde, a lo menos, uno a la definición general, mencionada al principio, en tanto que el otro es un o,o'-dioxi monoazocolorante libre de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo, el cual, en el caso de que contenga un grupo nitro, no debe corresponder al tipo benzol-azo-benzol; al efecto, después de luego, es llevado a cabo, asimismo, el tratamiento con los medios que ceden cobalto, o cromo, de modo que se originan colorantes conteniendo cobalto, o respectivamente cromo, que contienen por molécula de colorante menos de un átomo de cobalto, o respectivamente cromo, en enlace complejo. Valiosos productos de esta índole son, por ejemplo, aquellos en los cuales un átomo de cobalto, o respectivamente cromo, se encuentra en enlace

204 8



cobalto, o respectivamente cromo, en enlace complejo. Valiosos productos de esta índole son, por ejemplo, aquellos en los cuales un átomo de cobalto, o respectivamente cromo, se encuentran en enlace complejo con sendas moléculas de dos distintos colorantes que ambos están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, y que ambos corresponden a la fórmula citada al principio.

5.

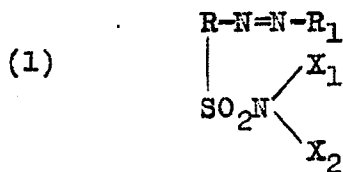
Otra forma de ejecución del presente procedimiento consiste en el hecho de que se lleva a aplicación mezclas de medios que ceden metal, por ejemplo, mezclas de medios que desprenden cobalto, y cromo.

10.

Los colorantes, obtenibles conforme al presente procedimiento, pueden prepararse según una modificación de este procedimiento, asimismo, de modo que se transpone cobalto- o cromo-compuestos conteniendo por molécula de colorante un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo, de monoazocolorantes (complejo 1:1), libres de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo con monoazocolorantes metalizables, exentos de metal, que están libres de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo y que, al efecto se utiliza, a lo menos, un monoazocolorante, o respectivamente, un compuesto de cobalto, o de cromo, de un monoazocolorante que corresponde a la fórmula general

15.

20.



25.

en la cual significan

- R un radical aromático de la serie de los bencoles que contiene en posición-o al grupo azo un grupo hidroxilo,
- R₁ un átomo de hidrógeno, u un radical alquilo,
- 30. R₂ un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, un radical



2 4
cicloalquilo, o juntamente con X_1 y -N- un radical hete-
rociclico, y

R_1 un radical 2-oxinaftalina enlazado en posición-1 al
grupo azo, a cuyo efecto, en el caso de que X_1 y X_2

5. simbolizan sendos átomos de hidrógeno, a lo menos uno
de los radicales R y R_1 contiene, por lo menos, un subs-
tituyente ulterior, pero ningún grupo de ácido sulfónico,
grupo carboxilo y grupo acilamino.

10. Con este procedimiento modificado, pueden determinarse
las materias de partida de modo que corresponden, o el monoazoco-
lorante existente en el cobalto- o cromocompuesto complejo (com-
plejo 1:1), o el colorante exento de metal, o ambos, a la fórmu-
la general anterior.

15. Los complejos-1:1 que sirven con este procedimiento modi-
ficado como materias de partida, pueden prepararse según los
usuales métodos, de suyo conocidos, por ejemplo, de modo que se
transpone los colorantes monoazoicos exentos de metales que for-
man complejos, en medio ácido con un exceso de una sal metálica,
como por ejemplo, fluoruro de cromo, o sulfato de cromo, a tempe-
20. ratura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que rebasar
100°C.

25. La transposición de los cobalto-, o respectivamente, cro-
mocomplejos-1:1 con los colorantes exentos de metal, tiene lugar
conveniente, por reacción en medio acuoso, neutro hasta alcalino,
a temperatura ordinaria o aumentada.

30. Para obtener, asimismo, con arreglo al procedimiento modi-
ficado, los complejos-1:2 que particularmente se distinguen por
su buena solubilidad, en general resulta recomendable, transponer
entre sí cantidades aproximadamente equimoleculares del colorante
conteniendo cobalto, o cromo (complejo-1:1) y del colorante exan-



204880

to de metal.

- Los nuevos productos obtenibles conforme al presente procedimiento y la modificación del mismo son cobalto- y cromo compuestos complejos que contienen dos moléculas de monoazo colorante en enlace complejo con un átomo de cobalto, o respectivamente, cromo, a cuyo efecto los monoazocolorantes que están en enlace complejo con el átomo de cobalto, o respectivamente cromo, libres de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo y, a lo menos, uno de los monoazocolorantes corresponde a la fórmula general (1), mientras que el otro es un colorante o,o'-dioximonoazoico que, en caso de que contenga un grupo nitró, no corresponde al tipo benzol-azo-benzol.
- 5.
- 10.

- Son valiosos los productos de esta índole que contienen dos monoazocolorantes que ambos corresponden a la fórmula indicada al principio (1) y, ante todo, aquellos que contienen dos monoazocolorantes que presentan la misma composición.
- 15.

- Estos productos son hidrosolubles y precisamente más bien solubles en agua que los colorantes de partida, exentos de metal, utilizados para su preparación. Se prestan para la tintura y estampación de las materias más variadas, ante todo para el teñido de materiales animales como seda, cuero y, particularmente lana, pero también para teñir y estampar fibras sintéticas a base de superpoliamidas y superpoliuretanos. Contrariamente a los compuestos de cromo de colorantes conteniendo grupos de ácido sulfónico, con los cuales se tiñe convenientemente de baño enérgicamente ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico, resultan dichos nuevos cobalto- y cromocompuestos de monoazocolorantes libres de grupos de ácido sulfónico, ante todo apropiados para teñir de baño ligeramente alcalino, neutro hasta ligeramente ácido, de preferencia, ácido acético. Las colora
- 20.
- 25.
- 30.



274008

ciones sobre lana, así obtenibles, se distinguen por su uniformidad, buenas propiedades de solidez a la humedad, y muy buena solidez a la luz.

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

EJEMPLO 1.

10. 18,8 partes de amida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico son dispersadas en 200 partes de agua y 15 partes en volumen de ácido-10-n clorhídrico y diazotadas a 5 - 10° con 25 partes en volumen de solución-4-n de nitrito sódico. El compuesto diazoico, neutralizado por adición de carbonato sódico
15. es introducido en una solución, enfriada con hielo a 0° de 22,3 partes de 6-bromo-2-oxinaftalina, 4 partes de hidróxido sódico, 5,3 partes de carbonato sódico, y 200 partes de agua. Después de terminada la copulación, el colorante, totalmente segregado, es filtrado y secado. Representa un polvo violeta que se disuelve en solución de hidróxido sódico diluido con color rojo amarillento y en ácido sulfúrico concentrado con un rojo azulado.
20. 21,1 partes del colorante, así obtenido, son disueltas en 1.000 partes de agua de 80°, bajo adición de 4 partes de hidróxido sódico, y mezcladas con 50 partes de una solución de
25. sulfato de cobalto con un contenido de cobalto de un 3,25 por ciento. Después de una agitación de aproximadamente media hora ha quedado terminada la metalización, la solución de colorante de un azul verdoso obtenida es sometida, en caso de necesidad, a una filtración de clarificación, seguidamente neutralizada por
30. adición de ácido acético, y concentrada por evaporación a seque



dad. El colorante representa un polvo violeta que se disuelve en solución de hidróxido sódico, diluida con un color rojo azulado y con violeta rojizo en ácido sulfúrico concentrado, y que tiñe la lana, tanto de baño ligeramente alcalino, como de baño ácido acético en tonos de un rojo azulado, saturado de buena solidez a la luz y excelente solidez a lavado, deslustrado y carbonizado.

EJEMPLO 2.

21,1 partes del colorante que es obtenido, si se substituye la amida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, utilizada en el primer apartado del ejemplo 1, por la misma cantidad de la amida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico isómera son disueltas bajo adición de 4 partes de hidróxido sódico en 1.000 partes de agua de 80°, y mezcladas con 50 partes de una solución de sulfato de cobalto con un contenido de cobalto de un 3,25 por ciento. La metalización queda terminada después de agitar durante, aproximadamente, media hora a 80°. La solución de colorante azul verdosa obtenida es sometida, en caso de necesidad, a una filtración de clarificación, seguidamente neutralizada por adición de ácido acético, y concentrada por evaporación a sequedad. El colorante representa un polvo violeta que se disuelve en solución de hidróxido sódico diluido con color violeta y violeta azulado en ácido sulfúrico concentrado y que tiñe la lana de baño, tanto ligeramente alcalino, neutro como ácido/ en tonos violeta de buena solidez a la luz y excelente solidez a lavado, deslustrado, y carbonizado.

EJEMPLO 3.

20,2 partes de metilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico son suspendidas bajo adición de 20 partes en volumen de ácido-10-n clorhídrico en 200 partes de agua, y diazo-



204000

- tadas a 2 - 5° con 25 partes en volumen de solución-4-n de nitrito sódico, La solución neutralizada por adición de carbonato sódico del compuesto diazoico es introducida en una solución, enfriada con hielo, a 0°, a base de 14,3 partes de
5. beta-naftol, 4 partes de hidróxido sódico, 5,3 partes de carbonato sódico, y 200 partes de agua. Después de terminada la copulación es separado por filtración el colorante totalmente segregado. Secado representa un polvo violeta que se disuelve en solución de hidróxido sódico diluido con color naranja, y
10. con rojo azulado en ácido sulfúrico concentrado.

- El colorante, separado por filtración, no secado, es suspendido en 1.200 partes de agua y mezclado con 142 partes de una solución de cromosalicilato potásico-sódico, con un contenido de cromo de un 2,6 por ciento. La mezcla de cromado es maítenida durante aproximadamente 5 horas a temperatura de ebullición. Al cabo de este lapso ha quedado terminado el cromado. El complejo de cromo formado es segregado por adición de cloruro sódico por completo, y separado por filtración. Secado representa
15. un polvo violeta que se disuelve en solución de hidróxido sódico diluido con color violeta rojizo, con violeta en ácido sulfúrico concentrado, y tiñe la lana de baño ligeramente alcalino, neutro, o ácido acético, en tonos saturados de un violeta pardusco de buena solidez a la luz y muy buena solidez al lavado.

25. La solución de cromosalicilato sódico-potásico es obtenido por ebullición de 362 partes de una solución de sulfato crómico acuosa $[Cr_2(SO_4)_3]$ con un contenido de cromo de un 7,2 por ciento, con 138 partes de ácido salicílico, disolución del ácido salicílico formado por adición de 166 partes de solución de hidróxido sódico al 40 por ciento y tanta solución de
- 30.

204988



hidróxido potásico al 37 por ciento, que se va manifestando reacción fenolftaleína alcalina, y graduación mediante agua a 1.000 partes.

EJEMPLO 4.

5. El colorante obtenido según el primer apartado del ejemplo 3, es disuelto en 2.000 partes de agua bajo adición de 8 partes de hidróxido sódico, calentado a 70-80° y ulteriormente agitado después de adición de 100 partes de una solución de sulfato de cobalto con un contenido de cobalto de un 3,25 por ciento durante 1/a a 1 hora a 70-80°. Después de este tiempo está terminada la metalización. La solución de colorante obtenida es neutralizada con ácido acético y concentrada por evaporación a sequedad. El complejo de cobalto representa un polvo violeta pardusco que se disuelve en solución de hidróxido sódico diluido con color rojo y en ácido sulfúrico concentrado con violeta, y que tiñe la lana de baño ligeramente alcalino, neutro, o ácido acético en tonos saturados de un violeta rojizo de buena solidez a la luz y muy buena solidez a lavado, deslustrado, y carbonizado.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 5.

20. Se disuelve 0,5 partes del colorante conteniendo cobalto, obtenible con arreglo al ejemplo 2, en 4.000 partes de agua, se adiciona 10 partes de sulfato sódico cristalizado y se introduce 100 partes de lana bien humectada a 40-50° en el baño tintórico, así obtenido. Seguidamente se adiciona 3 partes de ácido acético al 40 por ciento, apura dentro de 1/2 hora a ebullición y se tiñe 3/4 de hora hirviendo. Finalmente es aclarada la lana con agua fría y secada. Se obtiene una coloración uniforme violeta de buena solidez a lavado, deslustrado, carbonizado y luz.
- 25.
- 30.



Se obtiene prácticamente la misma coloración, si no se adiciona ningún ácido acético al baño tintóreo.

5. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes de realización que las citadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios, proporciones y temperaturas más adecuados a cada caso: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu del invento.

N O T A

10. 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 71.068, de fecha 17 de agosto de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos conteniendo cobalto y cromo, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes monoazoicos que están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo y que corresponden a la fórmula general



en la cual significan

25. R un radical aromático de la serie de los bencoles que contiene en posición con respecto al grupo azo un grupo hidroxilo,



204000

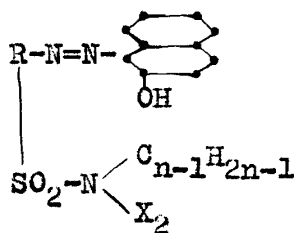
X_1 un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo,
 X_2 un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, un radical cicloalquilo o, juntamente con X_1 y -N-, un radical heterocíclico, y

5. R_1 un radical 2-oxinaftalina engarzado en posición-1 con el grupo azo, a cuyo efecto, en el caso de que X_1 y X_2 simbolicen sendos átomos de hidrógeno, contiene por lo menos uno de los radicales R y R_1 , a lo menos un substituyente ulterior, pero ningún grupo de ácido sulfónico, grupo carboxilo, y grupo acilamino,

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

15. 2ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes conteniendo cobalto, y cromo, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes monoazoicos que están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo y que corresponden a la fórmula general

20.



25. en la cual significan

R un radical aromático de la serie de los bencoles que contiene en posición-0 con respecto al grupo azo un grupo hidroxilo,

n un número entero en el valor de, a lo sumo 10, y

30. X_2 un radical alquilo o cicloalquilo,

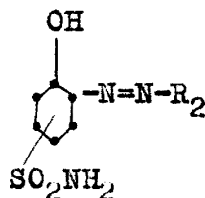
20488



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

- 5. 3ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes conteniendo cobalto y cromo, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes monoazoicos que están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, y que corresponden a la fórmula general

10.



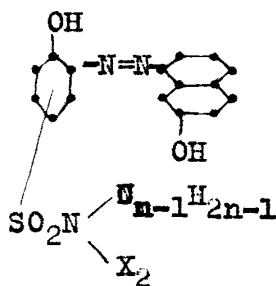
en la cual significa R_2 un radical de 2-oxinaftalina, enlazado en posición-1 con el grupo azo, que a lo menos contiene otro substituyente más, pero ningún grupo de ácido sulfónico, grupo carboxilo, y grupo acilamino, medios que ceden cobalto, o cromo, de tal modo que se forman colorantes conteniendo cobalto, o respectivamente cromo, que por molécula de monoazocolorante contienen menos de un átomo de cobalto, o respectivamente cromo, en enlace complejo.

15.

20.

- 4ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes conteniendo cobalto y cromo, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes monoazoicos que están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo y que corresponden a la fórmula general

25.



30.

2-4-58

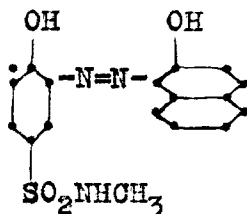


en la cual n significa un número entero en el valor de, a lo sumo 10, y X_2 un radical alquilo, o cicloalquilo, medios que desprenden cobalto, o cromo, de tal modo que se forman colorantes conteniendo cobalto, o respectivamente cromo, que por molécula de monoazocolorante contienen menos de un átomo de cobalto, o respectivamente cromo, en enlace complejo.

5.

5ª.- Procedimiento para la preparación de un monoazocolorante conteniendo cobalto, porque se hace reaccionar con el monoazocolorante de la fórmula

10.



medios que ceden cobalto, de modo que se origina un colorante conteniendo cobalto que por molécula de colorante contiene menos de un átomo de cobalto en enlace complejo.

15.

6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se aplica sobre una molécula de un colorante menos de un átomo de cobalto, o cromo.

20.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque se utiliza como medios que ceden cromo, compuestos de cromo que contienen en enlace complejo un ácido o-oxicarboxílico aromático, de preferencia ácido salicílico.

25.

8ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque se parte de mezclas de dos distintos monoazocolorantes metalizables que ambos están exentos de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo y que, a lo menos uno de los mismos, presenta la composición indicada en una de las reivindicaciones 1ª a 5ª, mientras que el otro es un colorante o,o'-dioximonoazoico que, en caso de que contenga un gru

30.

204300



po nitro, no corresponda al tipo benzol-azo-benzol.

9^a.- Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos, conteniendo cobalto y cromo, según una de las reivindicaciones 1-5 y 8, caracterizado porque se transpone por mo lécula de colorante un átomo de compuesto de cobalto, o respectivamente cromo, conteniendo en enlace complejo cobalto, o cromo, de monoazocolorantes libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, con monoazocolorantes metalizables, exentos de metal, que igualmente están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos-carboxilo, y que se utiliza al efecto un monoazocolorante exento de metal y uno que contiene cobalto, o cromo, uno de los cuales presenta la composición indicada en las reivindicaciones 1^a - 5^a, mientras que el otro es un o,o'-dioximonoazocolorante, el cual, en caso de que contenga un grupo nitro, no corresponde al tipo benzol-azo-benzol.

10^a.- Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos, conteniendo cobalto y cromo.

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

Madrid, a 14 de Agosto de 1952.-

p.a.