

14 AG



204990

PATENTE  
DE  
INVENCIÓN

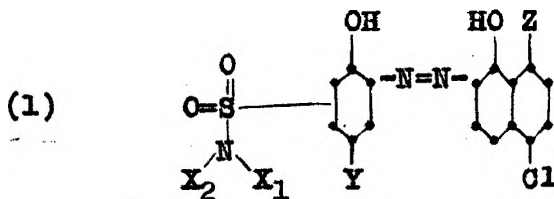
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS  
CONTENIENDO METAL", a favor de la firma suiza, CIBA, Sociéte  
Anonyme, de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a valiosos nuevos azocolo-  
rantes conteniendo metal, si se hace reaccionar con colorantes  
monoazoicos que están libres de grupos de ácido sulfónico y gru-  
pos carboxilo y que corresponden a la fórmula general

5.



en la cual significan

10. Y un substituyente que no forma sales, o un átomo de hidrógeno,
- Z un átomo de hidrógeno, o de cloro,
- X<sub>2</sub> un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, o juntamente con X<sub>1</sub> y -N- un radical heterocíclico, y
15. X<sub>1</sub> un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, -aralquilo, -cicloalquilo, o-arilo,

204900



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

5. Los monoazocolorantes correspondientes a la fórmula general arriba indicada, que en el presente procedimiento sirven como materia de partida, pueden obtenerse, de modo que se copula amidas del ácido 2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico diazotadas, 11 bres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, con 5-cloro-1-oxinaftalina, o con 5,7-dicloro-1-oxinaftalina.

10. Como amidas del ácido 2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico, entran en consideración para la preparación de los colorantes que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, tales que contienen un grupo de amida del ácido sulfónico substituído, o no substituído, y cuyos núcleos bencénicos pueden contener, además del grupo de amida del ácido sulfónico, grupo hidróxilo y grupo amino, aún ulteriores substituyentes, como átomos de halógeno (por ejemplo cloruro), grupos alquilo (por ejemplo, metilo), grupos alcoxi (por ejemplo, metoxi), grupos nitro, grupos -CO-alquilo (por ejemplo -CO-CH<sub>3</sub>), grupos acilamino (por ejemplo acetilamino). Como particularmente valiosas se muestran amida del ácido 4-nitro-, 4-cloro-, o 4-metoxi-2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico, N-fenilamida del ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico, y en particular, la amida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico y la correspondiente N-metil-, N-etil-, N-isopropil-, N-butil-, N-ciclohexil-, N-fenil-, N-etilfenil-, N-dietilamida o -pirrolidida.

25. La copulación de las amidas del ácido 2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico diazotadas con la 5-cloro-1-oxinaftalina y con la 5,8-dicloro-1-oxinaftalina puede llevarse a cabo según los
- 30.

204900



métodos usuales, de suyo conocidos, por ejemplo, en medio alcalino.

Después de terminada la reacción de copulación, los colorantes pueden fácilmente separarse, por filtración, de la mezcla de copulación para su metalización, eventualmente después de adición de cloruro sódico, puesto que son solamente poco solubles en agua. Convenientemente son utilizados como turtós de filtración sin segdo intermedio para el metalizado. En algunos casos resulta posible, asimismo, llevar a cabo la metalización sin segregación intermedia, directamente en la mezcla de copulación.

5. Los monoazocolorantes que sirven en el presente procedimiento como materias de partida, obtenibles con arreglo a las indicaciones arriba expuestas. en parte son nuevos. En general no son particularmente solubles en agua, tampoco como compuestos alcalinos. De todos modos resulta una parte de los mismos en esta forma todavía bastante soluble, para poder teñirse de baños tintóreos que no requieren adición de ácidos, por ejemplo, conforme al procedimiento de cromado en un solo baño.
10. El tratamiento con los medios que ceden cobalto, o cromo, se efectúa según el presente procedimiento, de modo que se origina un colorante conteniendo metal, que por molécula de colorante contiene menos de un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo. Por tanto, conviene efectuar el metalizado 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, utilizar sobre una molécula de un colorante menos de un átomo de cobalto, o cromo, y/o llevar a cabo la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por consiguiente resultan, asimismo, aquellos medios que desprenden cobalto y cromo que están resistentes en medio alcalino, particularmente bien apropiados para la realización del

15. El tratamiento con los medios que ceden cobalto, o cromo, se efectúa según el presente procedimiento, de modo que se origina un colorante conteniendo metal, que por molécula de colorante contiene menos de un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo. Por tanto, conviene efectuar el metalizado 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, utilizar sobre una molécula de un colorante menos de un átomo de cobalto, o cromo, y/o llevar a cabo la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por consiguiente resultan, asimismo, aquellos medios que desprenden cobalto y cromo que están resistentes en medio alcalino, particularmente bien apropiados para la realización del
20. El tratamiento con los medios que ceden cobalto, o cromo, se efectúa según el presente procedimiento, de modo que se origina un colorante conteniendo metal, que por molécula de colorante contiene menos de un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo. Por tanto, conviene efectuar el metalizado 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, utilizar sobre una molécula de un colorante menos de un átomo de cobalto, o cromo, y/o llevar a cabo la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por consiguiente resultan, asimismo, aquellos medios que desprenden cobalto y cromo que están resistentes en medio alcalino, particularmente bien apropiados para la realización del
25. El tratamiento con los medios que ceden cobalto, o cromo, se efectúa según el presente procedimiento, de modo que se origina un colorante conteniendo metal, que por molécula de colorante contiene menos de un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo. Por tanto, conviene efectuar el metalizado 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, utilizar sobre una molécula de un colorante menos de un átomo de cobalto, o cromo, y/o llevar a cabo la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por consiguiente resultan, asimismo, aquellos medios que desprenden cobalto y cromo que están resistentes en medio alcalino, particularmente bien apropiados para la realización del
30. El tratamiento con los medios que ceden cobalto, o cromo, se efectúa según el presente procedimiento, de modo que se origina un colorante conteniendo metal, que por molécula de colorante contiene menos de un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo. Por tanto, conviene efectuar el metalizado 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, utilizar sobre una molécula de un colorante menos de un átomo de cobalto, o cromo, y/o llevar a cabo la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por consiguiente resultan, asimismo, aquellos medios que desprenden cobalto y cromo que están resistentes en medio alcalino, particularmente bien apropiados para la realización del

2049904 AGO



- procedimiento, como por ejemplo, tales compuestos de cromo de ácidos oxicarboxílicos alifáticos, o de preferencia, ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos, que contienen el cromo en enlace complejo. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos pueden citarse, entre otros, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico y, particularmente, ácido tártrico, mientras que han de mencionarse de entre 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. Como medios que ceden cobalto, se utiliza, convenientemente, sales de cobalto sencillas, como sulfato de cobalto o acetato de cobalto. Otros medios que ceden metal, aparte de los medios que desprenden cobalto y cromo mencionados, son igualmente apropiados para la preparación de los colorantes conteniendo metal según el invento, siempre que estén en condiciones de ceder un metal que resulta apropiado para unirse con monoazocolorantes, formando complejos de la índole que por molécula de monoazocolorante contienen menos de un átomo de metal.
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- 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 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 más que fomentan la formación de complejos.
- Una forma particular de ejecución del presente procedimiento se caracteriza porque se parte de mezclas de dos colorantes monoazoicos distintos, metalizables, que corresponden ambos a la definición general, mencionada al principio, o de los cua-

204980



les, uno corresponde a la definición general, mencionada al principio y el otro es un o,o'-dioximonoazocolorante libre de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo.

Con esta forma de realización del procedimiento se lleva

5. a cabo naturalmente también el tratamiento con los medios que ceden metal, de modo que se van formando colorantes conteniendo metal, que contienen, por molécula de monoazocolorante, menos de un átomo de metal en enlace complejo.
10. Los colorantes conteniendo cobalto y cromo, obtenibles con arreglo al presente procedimiento, pueden prepararse, según una variante de este procedimiento, también de manera que se transpone compuestos de monoazocolorantes (complejos-1:1) conteniendo por molécula de colorante un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo, con monoazocolorantes exentos de metal, determinando, al
15. efecto, las materias de partida, de modo que el monoazocolorante exento de metal y el que contiene metal (complejo-1:1), están exentos de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, y que, a lo menos uno de los mismos, pero de preferencia ambos, corresponden a la fórmula general (1).
20. Los complejos-1:1, que en el procedimiento modificado sirven, conteniendo cobalto, o respectivamente cromo, 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 ex
25. ceso de una sal metálica, como por ejemplo, fluoruro de cromo, o sulfato de cromo, a temperatura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que rebasan 100°. Al efecto, se puede partir de un o,o'-dioximonoazocolorante de la composición anteriormente indicada, o del correspondiente colorante o-alcoxi-o'-oximonoazoico.
30. La transposición de los complejos-1:1, así obtenibles, con

204990



Los colorantes exentos de metal, tiene lugar, convenientemente, por reacción en medio acuoso, neutro hasta alcalino, a temperatura ordinaria, o aumentada.

5. Con la finalidad de obtener, asimismo, conforme al procedimiento modificado, los complejos 1:2 que, particularmente, se distinguen por su buena solubilidad, se recomienda, en general, transponer entre sí cantidades aproximadamente equimoleculares del colorante conteniendo metal (complejo-1:1) y del colorante exento de metal.
10. Otra forma de ejecución 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.
15. Los nuevos productos, obtenibles con arreglo al presente procedimiento y su modificación, son compuestos de cobalto, o de cromo, que contienen dos iguales o distintos monoazocolorantes en un complejo en el cual la relación del número de los átomos de cobalto, o de cromo, en enlace complejo con el número de las moléculas de monoazocolorante en enlace complejo con el cobalto, o cromo, es menor que 1:1, pero importa, de preferencia, 1:2, aproximadamente, y en el cual los dos monoazocolorantes que están presentes son o, o'-dioximonoazocolorantes, libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, de los cuales uno, a lo menos, pero de preferencia ambos, corresponden a la fórmula general (1).
- 20.
25. Los nuevos colorantes conteniendo cobalto y cromo son hidrosolubles, y precisamente más bien solubles en agua que los colorantes de partida, exentos de metal, utilizados para su preparación. Son apropiados para el teñido y estampado de las materias animales, como seda, cuero y, particularmente, lana, pero,
- 30.

204990



- asimismo, para la tintura y estampación de fibras sintéticas a base de superpoliamidas y superpoliuretanos. En contraposición a los compuestos de cromo de colorantes conteniendo grupos de ácido sulfónico, con los cuales se tiñe, convenientemente de ácido intensamente ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico, resultan dichos nuevos compuestos metálicos de monocolorantes libres de grupos de ácido sulfónico, ante todo, apropiados para teñir de baño ligeramente alcalino, neutro, hasta ligeramente ácido, de preferencia, ácido acético. Las coloraciones sobre lana así obtenibles, se distinguen por su uniformidad, muy buenas propiedades de solidez a la humedad y muy buena solidez a la luz.
- 5.
- 10.

- Los siguientes ejemplos sirven para dilucidar el invento, sin limitar el mismo de manera alguna. Al efecto significan, si no se indica lo contrario, las partes partes en peso, los por cientos por cientos en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.
- 15.

EJEMPLO 1.

- 18,8 partes de amida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico son suspendidas en 200 partes de agua y 15 partes de ácido-10n clorhídrico y diazotadas a 0 - 5° con 25 partes en volumen de solución-4-n de nitrito sódico. La solución diazoica neutralizada por adición de carbonato sódico es introducida en una solución enfriada con hielo a 0°, a base de 21,3 partes de 5,8-dicloro-1-oxinaftalina, 4 partes de hidróxido sódico, 5,3 partes de carbonato sódico en 200 partes de agua. Después de terminada la copulación, es separado por filtración el colorante totalmente precipitado y secado. Representa un polvo violeta negruzco, que se disuelve en agua con color violeta, con rojo azulado en solución de hidróxido sódico diluida, y con verde puro en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 20.
- 25.
- 30.

24990



concentrado.

- 20.6 partes del colorante, así obtenido, son disueltas bajo adición de 4 partes de hidróxido sódico en 500 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.
5. Después de una agitación de más o menos media hora a 70 - 80°, queda terminada la metalización. En caso de necesidad de somete la solución de colorante violeta obtenida, a filtración de clarificación, concentrándola seguidamente por evaporación a sequedad. El colorante representa un polvo violeta, que se disuelve en agua con color violeta azulado, con un rojo azulado en solución de hidróxido sódico diluida y con un verde puro en ácido sulfúrico concentrado y que tiñe la lana tanto de baño ligeramente alcalino, como igualmente neutro, o ácido acético en tonos de un violeta puro de excelente solidez a lavado, deslustrado y carbonizado.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2.

- 20,6 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1, primer párrafo, son disueltas bajo adición de 4 partes de hidróxido sódico en 500 partes de agua y mezcladas con 60 partes de una solución de cromosalicilato de sodio-potasio con un contenido de cromo de un 2,6 por ciento. La mezcla de cromado es agitada durante aproximadamente 5 horas a temperatura de ebullición. Al cabo de este lapso ha quedado terminado el cromado.
- 20.
25. Por neutralización mediante ácido acético diluido y adición de cloruro sódico es segregado totalmente el complejo de cromo que se ha formado, siendo separado por filtración. Secado representa un polvo negruzco azulado que se disuelve en agua y en solución de hidróxido sódico diluida con un color azul, con color aceituna en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y que tiñe la lana tanto de baño ligera
- 30.

204990



mente alcalino, como neutro, o de baño ácido acético en tonos saturados azules de buena solidez a la luz, excelente solidez a humedad, carbonizado y deslustrado.

5. La solución verde oscura de cromosalizilato 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, disolución del ácido cromosalicílico que se ha originado, por adición de 166 partes de solución de hidróxido sódico al 40 por ciento y tanta solución de hidróxido potásico al 37 por ciento que existe marcadamente reacción alcalina a la fenolftaleína y graduación con agua a 1000 partes.

EJEMPLO 3.

15. En un baño tintóreo que contiene en 4000 partes de agua 1 parte del colorante conteniendo cobalto, obtenible según el ejemplo 1, párrafos 1 y 2, y 10 partes de sulfato sódico cristalizado, se introduce 100 partes de lana bien humectada, a 40 - 50°, se adiciona 3 partes de ácido acético al 40 por ciento, se apura dentro de media hora a ebullición y se tinte hirviendo durante 3/4 de hora.
20. Finalmente, es aclarada la lana con agua fría y secada. Se obtiene una colocación de un violeta puro de buena solidez a lavado, deslustrado y carbonizado.

Al mismo resultado se llega también, si no se adiciona al baño tintóreo ningún ácido acético.

25. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse 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, empleando los medios, aparatos, tiempos y proporciones más adecuadas a cada caso, por quedar todo ello comprendido dentro del invento.
- 30.



N O T A

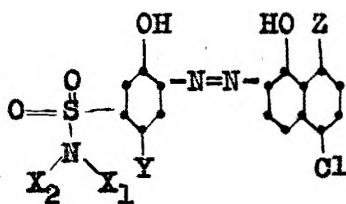
204990

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 71070, depositada el día 17 de agosto de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5.

1ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos conteniendo metal, 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.



15.

en la cual significan

Y un substituyente que no forma sales, o hidrógeno,

Z un átomo de hidrógeno, o de cloro

X<sub>2</sub> hidrógeno, un radical alquilo, o juntamente con

X<sub>1</sub> y -N- un radical heterocíclico, y

20.

X<sub>1</sub> un radical de hidrógeno, un radical alquilo -aralquilo, -cicloalquilo, o -arilo,

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

25.

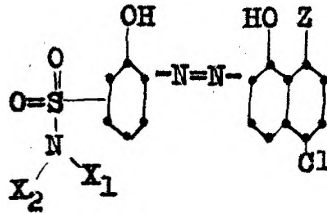
2ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes conteniendo metal, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes monoazoicos que están libres de grupos de ácido sul

204330



fénico y grupos carboxilo, y que corresponden a la fórmula general

5.



en la cual significan

Z un átomo de hidrógeno, o de cloro,

X<sub>2</sub> hidrógeno, un radical alquilo o, juntamente con

10.

X<sub>1</sub> y -N- un radical heterocíclico, y

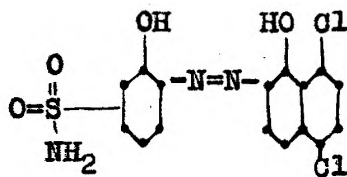
X<sub>1</sub> hidrógeno, un radical alquilo, -cicloalquilo, -aralquilo, o -arilo,

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

15.

3ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes conteniendo metal, caracterizado porque se hace reaccionar al colorante monoazoico de la fórmula general

20.



medios que ceden cobalto, o cromo, de tal modo que se origina un colorante azoico conteniendo metal, que por molécula de monoazocolorante contiene menos de un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo.

25.

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

30.

204990

14 AGO



5<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque se utilizan compuestos de cromo que contienen un ácido o-oxicarboxílico aromático, de preferencia, ácido salicílico, en enlace complejo, como medios que ceden cromo.

10. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque se parte de mezclas de dos distintos colorantes o,o'-dioximonoazoicos, libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, que ambos presentan la composición indicada en una de las reivindicaciones de patente 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>.

15. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, y 6<sup>a</sup>, caracterizado porque se transpone un cobalto- o cromocompuesto de un monoazocolorante que contiene por molécula de colorante un átomo de cobalto, o respectivamente cromo, en enlace complejo, con un monoazocolorante exento de metal, a cuyo efecto se determina el monoazocolorante exento de metal y el que contiene metal, de tal modo que ambos presentan la composición indicada en una de las reivindicaciones de patente 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>.

20. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos conteniendo metal.

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

Madrid, a 14 de agosto de 1952.

P.a.

JOSÉ ISERN MIRALLÉS

D. P.