



225331

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

POR "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZOCOLORANTES CROMADOS", a favor de CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

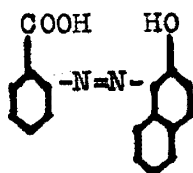
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de azocolorantes cromados.

Se ha encontrado que mediante reacción de medios que ceden cromo con colorantes exentos de grupos de ácido sulfónico, que contienen grupos que forman complejos, se llega a valiosos azocolorantes cromados que contienen un átomo de cromo en enlace complejo con dos moléculas de monoazocolorantes diferentes, si se utiliza como materias de partida mezclas de monoazocolorantes metalizables, de los cuales uno corresponde a la fórmula

5.

10.



225331

ante todo, tales mezclas que, además de un monoazocolorante de la fórmula indicada, contienen aún un o,o'-dioximonoazocolorante exento de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo, o un o-carboxi-o'-oximonoazocolorante exento de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo que no se encuentran en posición orto con respecto al grupo azo.

5.

El monoazocolorante de fórmula mencionada a utilizar como materia de partida, puede ser preparado según métodos conocidos, por copulación del ácido o-aminobenzoico diazotado con 2-oxinaftalina.

10.

Los monoazocolorantes que son empleados con este o-carboxi-o'-oximonoazocolorante para la preparación de las mezclas que con el presente procedimiento sirven como materia de partida, pueden ser preparados partiendo de o-oxi-, u o-carboxi-diazocompuestos y de azocomponentes que copulan en posición orto con respecto a un grupo hidroxilo en enlace aromático, o en posición vecina a un grupo ceto enolizable o bien enolizado, puesto que, como es sabido, se supone universalmente que estos cetometilencompuestos, después de la copulación están presentes en la forma enolizada. Los colorantes así obtenidos, pueden contener, tanto en el diazo- como asimismo en el azocomponente, con excepción de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo que no se encuentran en posición orto con respecto al grupo azo, los substituyentes más diversos, como por ejemplo átomos de halógeno, como bromo y cloro, grupos alcoílo, como metilo, grupos alcoxi, como meto-

15.

20.

25.

225331



- xi, grupos nitro, grupos acilamino, grupos  $-SO_2R-$ , en los cuales R puede significar alcofílo, arilo, aralcofílo, o el grupo  $-N\langle\begin{smallmatrix} X \\ Y \end{smallmatrix}\rangle$ , a cuyo efecto X puede ser hidrógeno, alcofílo, arilo, o aralcofílo e Y hidrógeno, alcofílo, o aralcofílo. Puede estar presente un substituyente individual, o también dos y más substituyentes, iguales o diferentes, en el azocolorante. Como ejemplos para diazocomponentes que conducen a monoazocolorantes que entran en consideración con el colorante de la fórmula indicada al principio, para la preparación de las
5. mezclas que con el presente procedimiento sirven como materias de partida, se cita:
- 2-amino-1-oxibencenos, como
- 4-metil-, 4-metoxi- o 4-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
- 4,6-dicloro-2-amino-1-oxibenceno,
15. 4-metil-5- o -6-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
- 4-cloro-5- o -6-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
- 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
- 6-nitro-4-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
- 4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
20. 4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenceno,
- 4-, 5-, o 6-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
- además
- 2-amino-1-oxibencen-4- o -5-sulfonamida
- 6-nitro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfonamida,
25. 4-cloro-2-amino-1-oxibencen-5-sulfonamida,
- 6-cloro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfonamida, o
- 4-nitro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfonamida, así como las correspondientes sulfonamidas N-aril- o N-alcofílosubstituidas, y
30. 2-amino-1-oxibencen-4- o -5-metilsulfona,

225331.1



4-cloro-2-amino-1-oxibencen-5- o -6-metilsulfona,  
2-amino-1-oxibencen-4- o -5-fenil- o -bencilsulfona,  
6-nitro-2-amino-1-oxibencen-4-metilsulfona.

Como ejemplos de componentes de copulación apropiados,

5. de la naturaleza indicada se menciona:  
Oxibencenos substituídos en posición para, por ejemplo,  
4-metil-1-oxibenceno,  
4-isopropil-1-oxibenceno,  
4-amil terciario-1-oxibenceno,
10. 2,4- o bien 3,4-dimetil-1-oxibenceno,  
4-acetilamino-3-metil- o bien 4-metil-2-acetilamino-1-oxibenceno,  
4-acetilamino-1-oxibenceno,  
además oxinaftalinas, como por ejemplo  
1-benzoilamino- o 1-acetilamino-7-oxinaftalina,
15. 1n-butirilamino-7-oxinaftalina,  
1-carbometoxiamino-7-oxinaftalina,  
2-oxinaftalina,  
6-bromo- o 6-metoxinaftalina,  
5-cloro- o 5,8-dicloro-1-oxinaftalina,
20. 1-oxinaftalin-4- o -5-sulfonamida,  
2-oxinaftalin-6-sulfónico-N-metil-N-beta-oxietilamida,  
2-oxinaftalin-6-sulfonamida,  
oxiquinolinas, ácidos barbitúricos, o pirazolonas, como vg.  
la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona,
25. la 1-(2',3' o 4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona,  
la 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-3'-sulfonamida,  
la 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-3'- o -4'-sulfometilamida,  
la 1,3-difenil-5-pirazolona,  
la 2,4-dioxiquinolina,
30. la 5-cloro-8-oxiquinolona,

225331.1



- beta-cetocarboxilarilamidas, como por ejemplo  
la anilida de ácido acetoacético,  
la o-, m- o p-cloroanilida de ácido acetoacético,  
la 1-acetoacetilaminobencen-3- o -4-sulfonamida,  
5. la 1-acetoacetilaminobencen-2-, -3- o -4-metilsulfona,  
la 1-acetoacetilaminobencen-3- o -4-sulfometilamida.

- Al llevar a cabo el procedimiento, generalmente es recomendable utilizar una mezcla de aproximadamente un mol de cada uno de dos colorantes distintos de la naturaleza indicada, de tal manera que ninguno de los colorantes esté presente en una cantidad molar mayor del 50%, convenientemente sólo alrededor del 20% más grande que el otro, y utilizar, para una mezcla que contiene aproximadamente un átomo gramo de cromo de un medio que cede cromo. Por regla general es conveniente utilizar como medio que cede cromo para la transformación de los colorantes en el compuesto de cromo, compuestos complejos del cromo con ácidos o-oxi-carboxílicos. Tales compuestos complejos pueden ser preparados, por ejemplo mediante calentamiento de sales o hidróxidos del cromo con ácidos
10. o-oxicarboxílicos aromáticos y adición de un solo, o más de un hidróxido alcalino y/o bases, como amoníaco o etanolaminas.
- 15.
- 20.

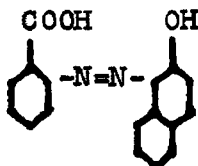
- La transformación de los colorantes en los compuestos de cromo tiene lugar, ventajosamente, en caliente, en vaso abierto o bajo presión, por ejemplo a temperatura de ebullición de la mezcla reaccional. Convenientemente se lleva a cabo el cromado en un medio acuoso neutro hasta alcalino, eventualmente en presencia de adiciones apropiadas, por ejemplo en presencia de sales de ácidos orgánicos, de bases, de disolventes orgánicos, o ulteriores medios que fomenten la formación de complejos.
- 25.
- 30.

225331 - 106



Los productos obtenibles según el procedimiento reseñado son nuevos. Son compuestos de cromo complejos que contienen un átomo de cromo en enlace complejo con dos moléculas de diferentes monoazocolorantes, uno de los cuales corresponde a la fórmula

5.



mientras que el otro es un monoazocolorante, exento de grupos de ácido sulfónico, preferentemente un o,o'-dioximonoazocolorante, o un o-carboxi-o'-oximonoazocolorante.

10.

Estos nuevos productos pueden ser preparados, asimismo, según una modificación del presente procedimiento, según la cual se transpone un monoazocolorante exento de metal con cromocompuestos (complejos 1:1) de monoazocolorantes que contienen un átomo de cromo en enlace complejo por molécula de colorante, eligiendo al efecto las materias de partida de modo que el monoazocolorante (complejo 1:1) exento de metal cromado corresponde a la fórmula facilitada al principio y que ambos están exentos de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo que no se encuentran en posición orto con respecto al grupo azo.

15.

20.

Los complejos 1:1 que en el procedimiento modificado sirven como materias de partida, pueden prepararse según métodos conocidos, por ejemplo transponiendo en medio ácido los colorantes exentos de metal, con un exceso de una sal del cromo trivalente, como sulfato de cromo o fluoruro de cromo, a temperatura de ebullición o eventualmente, a temperaturas que exceden de 100°. Para la transformación de los colorantes exentos de metal en los complejos 1:1 se recomienda en gene-

25.

225331.1



ral, llevar a cabo la metalización en presencia de disolventes orgánicos, por ejemplo alcohol. De preferencia, con esta modificación del procedimiento se utiliza como colorante exento de metal, el colorante de la fórmula indicada al principio.

5.

La transposición de los complejos metálicos 1:1, así obtenibles, con los colorantes exentos de metal, tiene lugar convenientemente en medio acuoso, neutro hasta ligeramente alcalino, a temperatura ordinaria o aumentada. En general es recomendable transponer juntamente cantidades aproximadamente equivalentes del complejo 1:1 que contiene metal y del colorante exento de metal, o bien utilizar un pequeño exceso de a lo sumo 20% del colorante que contiene metal.

10.

Los nuevos complejos mixtos que contienen cromo, obtenibles según el procedimiento anterior son solubles en agua. Se prestan para el teñido y la estampación de las materias más diversas, pero ante todo para teñir materiales animales, como seda, cuero y particularmente lana, pero también para teñir y estampar fibras sintéticas de superpoliamidas y superpoliuretanos. Ante todo son apropiados para teñir de baño ligeramente alcalino, neutro, o débilmente ácido. Las coloraciones obtenidas sobre lana de esta manera, se distinguen por su uniformidad, su buena solidez a la luz, así como por una muy buena solidez al lavado, batanado y frote.

15.

20.

25.

En los siguientes ejemplos, siempre que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

30.

0.01 mol del colorante a base de ácido 2-aminobenzoí-



225301

- co diazotado y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, y 0.01 mol del colorante a base de ácido 2-aminobenzoico diazotado y 2-oxinaftalina, es suspendido en 200 gramos de agua y mezclados con 100 gramos de alcohol butílico secundario, y 40 gramos de
5. una solución de cromosalicilato sódico con un contenido de cromo de 2.8% Cr. Se calienta a ebullición y se hierve la mezcla durante aproximadamente 20 horas al reflujo. Después de haber eliminado mediante destilación con vapor de agua el alcohol butílico, se precipita el colorante por adición de poco
10. cloruro sódico y se filtra. De este modo se obtiene un compuesto de cromo que se disuelve fácilmente en agua caliente y que tinte lana de baño ligeramente ácido, o neutro, en tonos de un pardorrojizo que tira a amarillo, de eminente solidez a la luz.
15. De un modo enteramente análogo se obtiene por cromado de la mezcla de 0.01 mol del colorante a base de ácido 2-aminobenzoico diazotado y 2-oxinaftalina, y 0.01 mol del colorante a base de 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno diazotado y 3,4-dimetil-1-oxibenceno, un compuesto de cromo hidrosoluble que
20. tinte lana de baño ligeramente ácido o neutro en tonos de color pardo chocolate.
25. Se obtiene complejos mixtos similares, si se efectúa el cromado según este método, de los monoazocolorantes de la columna I y II de la tabla siguiente; en la columna III se indica el matiz que es obtenido al teñir lana de baño neutro hasta ligeramente ácido con el correspondiente complejo mixto.



22533

	I	II	III
1			pardo violeta
2	"		"
3	"		pardo anaranjado
4	"		gris violeta que tira a pardo
5	"		"
6	"		pardo anaranjado



E J E M P L O 2.

5. 0.01 mol del colorante a base de ácido 2-amino-benzoi-  
co diazotado y 2-oxinaftalina, y 0.01 mol del colorante a ba-  
se de 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno diazotado y 1,7-acetilami-  
nonaftalina es suspendido en 500 partes de agua y 2.7 partes  
de solución de hidróxido sódico al 30% y hervidos durante  
aproximadamente 8 horas al reflujo, después de la adición de  
una solución de 3.2 partes de dicromato potásico y 6.2 par-  
tes de glucosa en 100 partes de agua. Al cabo de este tiempo  
el colorante que contiene metal es segregado por adición de  
10. cloruro sódico, filtrado y secado. Así se obtiene un coloran-  
te fácilmente soluble en agua que tiñe lana, de baños ligera-  
mente ácido o neutro, en tonos de color aceituna que tira a  
gris, de solidez eminente a luz y lavado.

E J E M P L O 3.

15. En un baño tintóreo que contiene 1 parte del coloran-  
te obtenido según el ejemplo 1, primer párrafo, en 4000 par-  
tes de agua se introduce 100 partes de lana a 40-50°, se apu-  
ra dentro de 30 minutos a ebullición y se tiñe durante apro-  
ximadamente 45 minutos hirviendo. Finalmente la lana es enjua-  
20. gada con agua fría y secada. Se obtiene un tinte pardorrojizo  
que tira a amarillo, sólido a la luz.

25. La invención, en su esencialidad, puede ser desarro-  
llada en otras formas 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, llevarse  
a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por  
quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindi-  
caciones.

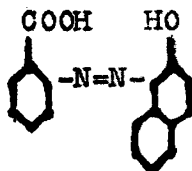


N O T A

225331

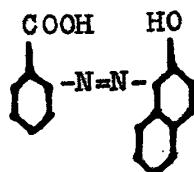
Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento para la preparación de azocolorantes cromados, que contienen un átomo de cromo en enlace complejo con dos moléculas de diferentes monoazocolorantes exentos de grupos de ácido sulfónico, por reacción de medios que ceden cromo sobre colorantes exentos de grupos de ácido sulfónico que contienen grupos que forman complejos, caracterizado porque se hace reaccionar, como materias de partida, mezclas de monoazocolorantes metalizables, uno de los cuales corresponde a la fórmula



15. ante todo tales mezclas que, además de un monoazocolorante de la fórmula indicada, contienen aun un o,o'-dioximonoazocolorante exento de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo, o un o-carboxi-o'-oximonoazocolorante exento de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo que no se encuentran en posición orto con respecto al grupo azo.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar mezclas del colorante de fórmula



225331

con colorantes de fórmula



en la cual X representa un grupo nitro, un grupo de sulfonamida, o un grupo sulfonilo, R un radical benceno libre de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo, que está enlazado con el grupo azo en posición orto con respecto al grupo oxi, y A el radical de un componente de copulación enlazado al grupo azo en posición vecina a un grupo oxi, preferentemente un radical oxinaftalina, o un radical de 5-pirazolona.

5.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,

10.

caracterizado porque los medios que ceden cromo son compuestos de cromo complejos de ácidos oxicarboxílicos aromáticos.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,

caracterizado porque se metaliza con a lo menos medio átomo de cromo por molécula de colorante monoazoico.

15.

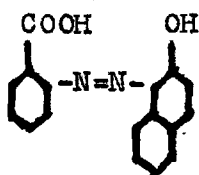
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4,

caracterizado porque se lleva a cabo el cromado en medio alcalino, eventualmente en presencia de un disolvente orgánico.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se transpone juntamente un monoazocolorante

20.

exento de metal y uno que contiene metal, el cual contiene en enlace complejo aproximadamente un átomo de cromo por molécula de colorante, a cuyo efecto se elige los dos monoazocolorantes de manera que uno corresponde a la fórmula general



225331

y el otro está libre de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo que no se encuentran en posición orto con respecto al grupo azo.

5. 7. Procedimiento para la preparación de azocolorantes cromados.

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

Madrid, a 1 de Diciembre de 1955

CIBA SOCIETE ANONYME.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.

