



243740

243740

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COLORANTES AZOICOS QUE CONTIENEN METAL", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos compuestos de complejo metálico de colorantes monoazoicos que contienen un átomo de cromo en enlace complejo con dos moléculas de diferentes monoazocolorantes de los que solamente uno presenta una agrupación halogeno-1,3,5-triazínica que contiene por lo menos un átomo de halógeno y uno por lo menos un grupo ácido hidrodisolvente, particularmente un grupo de ácido sulfónico. Se refiere, ante todo, a los compuestos de complejo de cromo 1:2 que presentan dos moléculas de colorante monoazoico, pero un único radical dicloro- o monocloro-1,3,5-triazínico enla-

5.

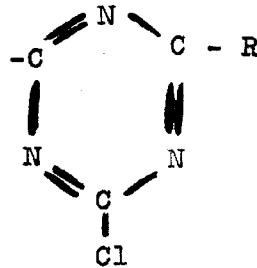
10.



zado por ejemplo por un puente de nitrógeno que preferentemen-
te corresponde a la fórmula

243740

(1)



en la que R significa un grupo oxí eterificado, grupo mercap-
to, un grupo alquilo o arilo, o un grupo amino, eventualmente
5. substituído.

Como grupos hidrodisolventes entran en consideración
en los colorantes de la presente invención, por ejemplo grupos
alkilsulfónicos de bajo peso molecular, grupos de amida de ácido
sulfónico, particularmente el grupo $-\text{SO}_2\text{NH}_2-$ y, ante todo, gru-
pos intensamente ácidos, hidrodisolventes, como el grupo carbo-
xilo y él de ácido sulfónico. Tales grupos pueden estar enlaza-
dos en sitio bastante potestativo, por ejemplo en el componente
azoico o en el diazoico, o bien en el radical monohalogenotria-
zínico, por ejemplo en el radical R de la agrupación de fór-
mula (1).

Aparte de tales grupos que pueden estar presentes en
ambos o en solamente uno de los compuestos de complejo mixto
de cromo según la invención, ha de estar presente en uno de es-
tos monoazocolorantes un radical 2,4-dicloro-1,3,5-triazínico o
un radical de triazina monohalogenado, por ejemplo un radical
2-cloro-4-alkil-, 4-aril- 4-alcoxi- o 4-ariloxi-1,3,5-triazíni-
co, o un radical de fórmula (1) que está enlazado con el radi-
cal del componente diazoico o azoico, preferentemente por un
grupo amino de fórmula

10.

15.

20.



243740

en la que R significa un radical, preferentemente orgánico, por ejemplo en el grupo acilable, de tal manera que es substituído solamente uno de ambos átomos de halógeno.

- Las dihalogenotriazinas de fórmula (2) pueden ser preparadas según métodos conocidos de por sí a base de halogenuros de cianuro, como bromuro de cianuro, o cloruro de cianuro, transponiendo por ejemplo 1 mol de cloruro de cianuro con un mol de un mercapto- o hidroxilcompuesto orgánico apto para reaccionar (por ejemplo con un mol de un fenol o alcohol), con un mol de amoníaco, o con un mol de una amina orgánica, a lo sumo secundaria y, preferentemente primaria, sin carácter de colorante, que lleva por lo menos un grupo hidrodisolvente, en el caso de que haya de ser combinado con colorantes exentos de grupos hidrodisolventes. Como tales compuestos entran en consideración al efecto mercapto- o hidroxilcompuestos alifáticos o aromáticos, particularmente alcoholes de bajo peso molecular, como alcohol metílico y fenoles, tiofenoles, además metil-, etil-, isopropil-, metoxietil-, metoxipropilamina, ciclohexilamina, dimetil-, dietil- o N-metilfenilamina, cloroetilamina, etanolaminas, piperidina, morfolina, éster aminocarbónico, etiléster aminoacético, hidrazina, fenilhidrazina, anilina y amoníaco, así como eventualmente aminas que contienen grupos hidrodisolventes, como ácido aminoetansulfónico, ácido N-metilaminoetansulfónico, ácidos orto-, meta- o para-aminobenzoicos, o bien ácidos sulfoaminobenzoicos, ácido orto-, meta- o para-aminobencensulfónico, ácidos aminonaftalinsulfónicos, por ejemplo el ácido 2-amino-naftalin-4,8-disulfónico.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los colorantes de partida que contienen metal que son aplicados para la condensación con los productos de condensación de cloruro de cianuro primarios, de fórmula 2 así obteni-
- 30.



243740

dos pueden ser preparados según métodos conocidos de por sí, transponiendo por ejemplo un monoazocolorante metalizable con un compuesto de complejo de cromo 1:1 de otro monoazocolorante, seleccionando al efecto las materias de partida de tal manera que el monoazocolorante exento de cromo o que contiene cromo, presente, aparte de la agrupación apta para la formación de complejos, un grupo acilable.

5.

Compuestos de complejo mixto de cromo que contienen un grupo amino acilable, también pueden ser preparados mediante reducción posterior de un grupo nitro, o por saponificación de un grupo acilamino, a base de compuestos complejos que contienen grupos de esta naturaleza.

10.

Como materias de partida para este procedimiento son necesarios dos colorantes monoazoicos diferentes de los que uno puede ser un o,o'-dioximonoazocolorante, un o-carboxi-o'-oximonoazocolorante, o un o-oxi-o'-aminomonoazocolorante y el otro, convenientemente, un colorante o,o'-dioximonoaminoazoico. Ventajosamente son utilizados o,o'-dioximonoazocolorantes, o bien sus compuestos de cromo (complejos 1:1) que por molécula de colorante contienen en enlace complejo un átomo de metal. Pero, se puede utilizar, asimismo, o-carboxi-o'-oximonoazocolorantes u o-oxi-o'-aminomonoazocolorantes y sus complejos 1:1.

15.

20.

Los monoazocolorantes que en este procedimiento son necesarios como exentos de metal o en forma de los complejos metálicos 1:1, pueden ser preparados de modo conocido, de por sí, por copulación de o-carboxi- u o-oxidiazocompuestos, ante todo los de la serie bencénica o de las naftalinas, con azocomponentes que copulan en posición vecina a un grupo oxi, a un grupo ceto enolizable, o a un grupo amino. Como se aprecia por los datos anteriores, los componentes pueden contener ventajosamente

25.

30.



243740

te grupos hidrodisolventes. Los componentes han de ser seleccionados, además, de tal manera que solamente una de las dos materias de partida a utilizar, y precisamente el colorante monoazoico que contiene cromo o el exento de cromo, contenga un grupo acilable único, ante todo, un grupo amino a lo sumo secundario, o una agrupación transformable posteriormente en un grupo de esta naturaleza.

5.

Tomando en consideración estas condiciones, entran en cuenta para la constitución de los monoazocolorantes, por ejemplo componentes según lo expuesto a continuación.

10.

Como compuestos diazoicos son utilizados, convenientemente, diazocompuestos de o-carboxiaminas de la serie bencénica y, ante todo, de o-oxiaminas de la serie bencénica o de las naftalinas que pueden contener, aparte de los grupos carboxilo, o bien hidroxilo, y amino, aún substituyentes ulteriores, como grupos nitro, átomos de halógeno (por ejemplo cloro), grupos alquilo (por ejemplo metilo) alcoxi (por ejemplo metoxi) o acilamino, particularmente grupos que tienen solamente pocos, es decir, a lo sumo por ejemplo 4 átomos de carbono (por ejemplo grupos acetilamino), además grupos de ácido sulfónico. Como ejemplos de diazocompuestos apropiados se menciona:

15.

20.

- ácido 2-aminobenzoico,
- ácido 5-cloro-2-aminobenzoico,
- 2-amino-1-oxibenceno,
- 4- o 5-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
- 4-, 5- o 6-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
- 4,6-dicloro-2-amino-1-oxibenceno,
- 3,4,6-tricloro-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-metil-2-amino-1-oxibenceno,

25.

30.



243740

- 6-nitro-4-amino-2-metil-1-oxibenceno,
4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
6-nitro-4-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenceno,
5. ácido 2-aminobencen-1-carboxílico-4- o -5-sulfónico,
ácido 2-amino-1-oxibencen-4- o -5-sulfónico,
ácido 4-cloro- o 4-metil-2-amino-1-oxibencen-5- o
-6-sulfónico,
ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico,
10. ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico,

y ante todo derivados de la naftalina, como

- ácido 2-amino-1-oxinaftalin-4- o -8-sulfónico,
ácido 6-bromo-, 6-metoxi- o 6-metil-1-amino-2-oxi-
naftalin-4-sulfónico,

particularmente el

15. ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico, o el
ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico.

Como azocomponentes entran en consideración aquéllos
que pueden copular en posición vecina a un grupo amino primario
o secundario, o a un grupo oxi, particularmente aminonaftalinas
y naftoles; además son utilizables, asimismo, cetocompuestos
20. que son copulables en posición vecina a su grupo ceto enoliza-
do, o bien enolizable, particularmente las 1-fenil-3-metil-5-
-pirazolonas.

25. Como ejemplos de azocomponentes utilizables se mencio-
na:

a) Componentes azoicos que después de la copulación no
presentan ningún grupo acilable:

- oxibencenos, como p-cresol, o p-amilo terciario-fenol,
4-metil-2-acetilamino-1-oxibenceno,
30. 4-acetilamino-1-oxibenceno,
ésteres o amidas de ácido beta-cetocarboxílico, como

243740



- la anilida de ácido acetoacético y el
1-acetoacetilamino-2-, -3- o -4-clorobenceno,
5-pirazolonas, como
3-metil-5-pirazolona,
5. 1-fenil-3-metil-5-pirazolona,
1,3-difenil-5-pirazolona,
1-(2'-, 3'- o 4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona,
1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona,
1-(2'-etilfenil)-3-metil-5-pirazolona,
10. 1-[naftil-(1')- o -(2')]7-3-metil-5-pirazolona,
fenilamida de ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico,
1-n-octil-3-metil-5-pirazolona,
oxiquinolinas,
ácido barbitúrico,
15. derivados de la naftalina, como
6-bromo-, 6-metoxi-, o 6-metil-2-aminonaftalina,
2-fenilaminonaftalina,
la propia 2-aminonaftalina y el ácido 2-amino-naftalin-1-sulfó-
nico que, como es sabido, conduce a los mismos colorantes que la
20. 2-aminonaftalina y es copulable bajo disociación del grupo SO_3H
que está situado en posición 1, además la 6-bromo- o 6-metoxi-
-2-oxinaftalina y, particularmente,
1-acetilamino-7-oxinaftalina,
1-n-butirilamino-7-oxinaftalina,
25. 1-benzoilamino-7-oxinaftalina,
1-carbetoxiamino-7-oxinaftalina,
8-cloro-1-oxinaftalina,
5-cloro-1-oxinaftalina,
5,8-dicloro-1-oxinaftalina,
30. 5,8-dicloro-2-oxinaftalina,



243740

- 2-oxinaftalina y, eventualmente,
1-oxinaftalina,
ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-2'-, -3'- o -4'-sulfónico,
5. ácido 2'-cloro-1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'- o -5'-sulfónico,
ácido 2',5'-dicloro-1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico,
10. ácido 1-naftil-(1')-3-metil-5-pirazolon-4'-, -5'-, -6'-, -7'- u -8'-sulfónico,
ácido 1-naftil-(2')-3-metil-5-pirazolon-2'- o -8'-sulfónico,
ácido 1-acetoacetilaminobencen-4-sulfónico y, ante todo,
15. ácido 2-amino- o 2-oxinaftalin-4-, -5-, -6- o -7-sulfónico,
ácido 1-oxinaftalin-3-, -4-, -5- u -8-sulfónico,
ácido 2-fenilaminonaftalin-3'- o -4'-sulfónico,
ácido 2-fenilaminonaftalin-2'-carboxílico,
ácido 2-fenilaminonaftalin-6-sulfónico,
20. ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,
ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6,3'-disulfónico.
b) Componentes azoicos que presentan, además del grupo oxi o amino que condicionan la copulación, aún un grupo acilable:
25. Resorcina y dioxinaftalinas, m-aminofenol, 1-aril-5-pirazolonas que en el radical arilo contienen un grupo amino, como la 1-(2'-, 3'- o 4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, ácido 1-(3'- o 4'-aminofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico, además arilamidas de ácido beta-cetocarboxílico con grupos amino u oxi acilable en
30. el radical arilido y ácidos aminonaftolsulfónicos, como el ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, ácido 2-n-metilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, ácido 2-alkilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico, ácido 1-metilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico, ácido 2-amino-5-



243740

5. -oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-(4'-aminobenzoilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-oxinaftalin-3',7-disulfónico. Al efecto hay que tener en cuenta que, con el empleo de diazocomponentes que contienen grupos nitro, y de azocomponentes que contienen grupos acilamino, los grupos acilables que resulten necesarios, particularmente los grupos amino, pueden ser producidos posteriormente mediante reducción, o bien por saponificación. Al seleccionar los componentes diazoicos y azoicos a utilizar hay que considerar que en uno solamente de los colorantes a utilizar según la presente solicitud debe estar presente un grupo acilable, aparte de la agrupación apta para la formación de complejo.

10. Como es sabido, los complejos de cromo 1:1 de colorantes o,o'-dioximonoazoicos pueden ser preparados no sólo a base de los propios o,o'-dioximonoazocolorantes, sino asimismo a base de los correspondientes colorantes o-alcoxi-o'-oximonoazoicos. Para la preparación de las materias de partida que contienen cromo del presente procedimiento, pueden ser utilizados normalmente en lugar de los compuestos o-oxidiazoicos también los correspondientes o-alcoxidiazocompuestos, particularmente los metoxicompuestos. Como sea que ciertos azocomponentes, como

15. vg. el ácido 2-oxinaftalin-8-sulfónico o el ácido 2-aminonaftalin-8-sulfónico, no son copulables con los compuestos o-oxidiazoicos, así se da la posibilidad de utilizar también complejos

20. 1:1 de colorantes que contienen radicales de azocomponentes de esta naturaleza.

25. Los complejos 1:1 que sirven como materias de partida, por lo demás, pueden ser preparados con arreglo a métodos usuales, conocidos de por sí, por ejemplo, haciendo reaccionar los

30. monoazocolorantes exentos de cromo, convenientemente los que contienen un grupo de ácido sulfónico, en medio ácido con un



243740

exceso de una sal del cromo trivalente, como formiato de cromo, sulfato de cromo o fluoruro de cromo, a temperatura de ebullición o eventualmente a temperaturas que rebasen los 100°.

5. La transposición de los complejos de cromo 1:1 con los colorantes exentos de cromo, tiene lugar eventualmente en disolventes orgánicos, si no están presentes grupos disolventes, pero convenientemente en medio acuoso, neutro hasta débilmente alcalino, en vaso abierto o cerrado, a temperatura ordinaria o aumentada, por ejemplo a temperaturas de entre 50 y 120°. Por
10. regla general es recomendable transponer juntamente cantidades en todo lo posible equivalentes del complejo 1:1 que contiene cromo y del colorante exento de cromo, a cuyo efecto la proporción molecular entre colorante exento de metal y el complejo 1:1, convenientemente es de 0.85:1 y a lo sumo 1:0.85; cuanto
15. más cerca esta proporción esté situada a 1:1, tanto más ventajoso es generalmente el resultado.

20. La condensación según el invento de estos compuestos de cromo complejos, asimétricos, que contienen un grupo acilable, de monoazocolorantes, con cloruro de cianuro, o bien con compuestos dihalogenotriazínicos, por ejemplo con aquéllos de fórmula (2), es llevada a cabo, convenientemente, en presencia de fijadores de ácidos, como acetato sódico, hidróxido sódico o carbonato sódico y bajo tales condiciones que en el producto
25. acabado quede aún por lo menos un átomo de halógeno sustituible.

30. Una forma de realización del procedimiento que acaba de ser dilucidado consiste en condensar compuestos de cromo 1:2 asimétricos de dos monoazocolorantes de los que uno contiene un grupo mercapto u oxi acilable y/o, ante todo, un grupo amino acilable y, eventualmente un grupo ácido hidrodisolvente, con halogenuros de cianuro, particularmente con cloruro

243740



5. de cianuro, y en transponer en los productos de condensación primarios obtenidos que contienen dos átomos de halógeno sustituíbles, un átomo de halógeno ulterior, con amoníaco con un mercapto- u oxicompuesto orgánico, o con una amina orgánica con o sin carácter de colorante, de tal modo que se originen monoazocolorantes que contienen metal y presentan un átomo de cromo en enlace complejo con dos colorantes monoazoicos distintos de los que uno tiene un radical de monoclorotriazina.
10. Al efecto entran en consideración como oxicompuestos y como monoaminas aquéllos que han sido relacionados antes en la preparación de las dihalogenotriazinas. Como monoazocolorantes que contienen metal, al efecto, entran igualmente en cuenta los indicados antes, y la preparación y elaboración ulterior de los productos de condensación de colorante, al efecto, también es
15. llevada a cabo de tal manera que los productos aislados presentan un halógeno apto para reaccionar, es decir, en medio acuoso a temperaturas lo más bajas posible y en presencia de fijadores de ácidos, o eventualmente en disolventes orgánicos.
20. La condensación con cloruro de cianuro, o con las 2,4-dihalogeno-1,3,5-triazinas indicadas, por ejemplo con los compuestos dihalogenotriazínicos de fórmula (2), en una modificación ulterior del procedimiento, puede ser llevada a cabo, asimismo, antes de la transposición del monoazocolorante exento de cromo con él que contiene cromo, si es que éstos llegan a
25. aplicación, los cuales reaccionan tan fácilmente entre sí formando el complejo 1:2 que el halógeno del núcleo triazínico presente en uno de los colorantes no es atacado.
30. Los colorantes obtenidos según el procedimiento reseñado y sus modificaciones, son nuevos. Son colorantes valiosos y resultan apropiados para la tintura y la estampación de ma-



243740

- teriales muy distintos, como lana, superpoliamidas, seda, cuero, particularmente de materiales polihidroxilados de estructura fibrosa como materias que contienen celulosa, y precisamente, tanto fibra sintética, por ejemplo a base de celulosa regenerada, o materiales naturales, como celulosa, lino o, ante todo algodón. Se prestan para el teñido de fibras celulósicas según el llamado método de tinte directa de baño largo, de baño alcalino acuoso, eventualmente, intensamente salino, y ante todo, según el llamado procedimiento tintórico Pad, de acuerdo con el cual los colorantes son aplicados al género a teñir mediante estampación o foulardeo, siendo fijados en el mismo mediante fijadores de ácidos.
- 5.
- 10.
- El aislamiento de los colorantes obtenidos según la invención tiene lugar, preferentemente, a bajas temperaturas mediante precipitación por sal y filtración. Los colorantes filtrados pueden ser secados, eventualmente después de la adición de medios de atemperación y tampón; el secado es llevado a cabo, preferentemente, a temperaturas no demasiado altas y bajo presión disminuída. Mediante secado por atomización de toda la mezcla de preparación en ciertos casos se puede producir preparaciones secas directamente, es decir, sin aislamiento intermedio de los colorantes. De acuerdo con este método son obtenidos nuevos preparados secos valiosos que son apropiados para la preparación de soluciones madre o baños tintóreos, eventualmente también de pastas de estampación.
- 15.
- 20.
- 25.
- Las coloraciones obtenibles con los colorantes nuevos sobre fibras celulósicas se distinguen por regla general por una buena solidez a la luz y, ante todo, por eminente solidez al lavado.
- 30.
- En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique



243740

- otra cosa, los porcentajes significan tantos por ciento en peso y las temperaturas están indicadas en grados Celsius. 1 mol significa, como es universalmente usual, el número de gramos que corresponde al peso molecular. Como es natural, son posibles
5. sin dificultad aumentos de las composiciones iniciales aquí indicadas, por ejemplo de 10 veces, o 1000 veces. Si los colorantes a utilizar como materias de partida no se presentan en forma pura, por ejemplo como ácidos de colorantes o sales de colorantes precisamente definidos, sino que todavía contienen por
10. ejemplo, a consecuencia de la segregación mediante precipitación por sal, materias extrañas que prácticamente no estorban con respecto a la reacción existente, entonces normalmente pueden ser utilizados en esta forma con buen éxito. Pero en este caso es indicado determinar todavía su contenido en colorante
15. puro según cualquier método conocido, por ejemplo mediante titulación de los grupos azoicos.

E J E M P L O 1.

- 0.02 moles del compuesto de complejo de cromo que contiene 1 átomo de cromo por molécula de colorante, del colorante
20. a base de ácido 6-nitro-1-diazo-2-oxinaftalin-4-sulfónico y 2-oxinaftalina, son calentados con 0.02 mol del colorante obtenido por copulación alcalina a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno diazotado y ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico en 400 cc de agua, bajo paulatina adición de 20 cc de solución 2-n de
25. carbonato sódico a 90°, y mantenidas durante aproximadamente una hora a 90°.

- La solución obtenida del complejo mixto de cromo es mezclada, después del enfriamiento con hielo a 0°, con una solución de 3.7 g de cloruro de cianuro en 25 cc de acetona. Se condensa
30. a 0-5° bajo adición paulatina de unos 10 cc de solución 2-n de



243740

hidróxido sódico de modo que el pH de la mezcla reaccional es continuamente 6.5 a 7 aproximadamente.

5. La solución obtenida del derivado de diclorotriazina es mezclada con sal común hasta la saturación; el colorante de complejo metálico segregado es filtrado y la torta de filtración es secada después de mezclada con 5 g de una mezcla de partes iguales de fosfato monosódico y fosfato disódico a 30-40° al vacío. Se obtiene un polvo oscuro, fácilmente soluble en agua que tiñe el algodón o la celulosa regenerada según las indicaciones del ejemplo 4 en tonos de un gris de intenso color, sólidos al lavado.

15. En la Tabla siguiente están anotados en la columna I los colorantes azoicos, cuyos compuestos de cromo 1:1 son transpuestos con los azocolorantes indicados en la columna II en complejos de cromo mixtos. En la columna III está indicado el matiz en que los derivados diclorotriazínicos obtenibles a base de los complejos mixtos tiñen la celulosa



243740

	I	II	III
1			gris
2			azul ma- rino que tira a rojo
3			gris azulado
4			rojo
5			pardo



EJEMPLO 2.

24374

5. Si la solución del derivado diclorotriazínico, obtenido según el ejemplo 1, párrafo 1 y 2, es mezclada con 30 cc de solución 2-n de amoníaco y calentada en un matraz provisto de tubo de nivel durante 4 horas a 35-40°, entonces resulta un derivado amino-monoclorotriazínico que puede ser aislado igualmente por precipitación mediante sal y filtración. Después del secado del colorante, así obtenido, se obtiene un polvo gris que, según las indicaciones del ejemplo 4 suministra igualmente sobre el
10. algodón una coloración gris sólida al lavado.

15. De modo análogo son transformados los monoazocolorantes citados en la siguiente Tabla en la columna I en compuestos de cromo 1:1 y transpuestos con los colorantes relacionados en la columna II en complejos mixtos de cromo. A base de ello son obtenidos por reacción de cloruro de cianuro derivados diclorotriazínicos que suministran con los compuestos indicados en la columna III derivados monoclorotriazínicos que tiñen las fibras celulósicas en los tonos indicados en la columna IV.



	I	II	III	IV
1				gris que tira a verde
2			"	anaranjado
3				243740 rojo



	I	II	III	IV
4				gris que tira a verde
5				rojo que tira a pardo
6			amoníaco	243740 rojo tira pardo

243740



	I	II	III	IV
7				<p>gris que tira a verde</p>
8		<p>"</p>	<p>amoníaco</p>	<p>gris</p>
9		<p>"</p>	<p>"</p>	<p>gris que tira a verde</p>

243740



	I	II	III	IV
10				<p>pardo que tira a violeta</p>
11				<p>pardo</p>
12				<p>gris</p>

243740



	I	II	III	IV
13			amoníaco	gris que tira a rojo
14			"	verde que tira a azul
15	"		"	anaranjado

243740



	I	II	III	IV
16			$C_2H_5-NH_2$	gris
17	"	"	$HO-C_2H_4-NH_2$	"
18		"		gris que tira a verde
19	"	"	$CH_3O-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	"



243740

E J E M P L O 3.

5. A una solución acuosa helada, neutralizada, de 3.46 partes de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico se adiciona una solución acetónica de 3.7 partes de cloruro de cianuro y se neutraliza el ácido que va quedando libre mediante paulatina adición de solución diluída de hidróxido sódico. Si ya no se puede comprobar la presencia de ningún grupo amino, la solución de este producto de condensación primario es mezclada con la solución neutra del complejo mixto de cromo 1:2 obtenido según el

10. ejemplo 1, párrafo 1, y después de la adición de 2 partes de bicarbonato sódico es calentada durante 2 hasta 4 horas a 30°. El colorante monoclorotriazínico formado es segregado por adición de cloruro sódico, filtrado y secado. Tiñe el algodón en tonos grises.

15. Para la preparación del producto de condensación primario, el ácido 1-aminobencen-3-sulfónico puede ser substituído por otras aminas, como por ejemplo por el ácido 1-aminobencen-2-sulfónico, el ácido 1-aminobencen-2-carboxílico, el ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico, o el ácido 2-aminonaftalin-4,8-

20. -disulfónico, obteniéndose al efecto colorantes con propiedades similares.

E J E M P L O 4.

25. 0.1 mol del compuesto de complejo de cromo que contiene por 1 molécula de colorante 1 átomo de cromo, del colorante a base de ácido 6-nitro-1-diazo-2-oxinaftalin-4-sulfónico y 2-oxinaftalina, son disueltos con 0.1 mol del colorante obtenido por copulación alcalina, a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno diazotado con ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-6,3'-sulfónico, en el cual seguidamente es reducido el grupo nitro en el grupo amino

30. mediante sulfuro sódico, en 2000 partes de agua y neutralizados



243740

- con carbonato sódico. Entonces se calienta en el transcurso de media hora a 80-90°, cuidando por adición de carbonato sódico de que la solución de colorante reaccione débilmente alcalina. Se mantiene durante 1 hora a 80°, a cuyo efecto entonces ya no se altera el pH de la solución.
5. La solución enfriada del complejo de cromo 1:2 así obtenido es adicionada a una suspensión acuosa fina, helada de 18.5 partes de cloruro de cianuro en 400 partes de agua, manteniendo neutra la reacción de la mezcla por paulatina adición de lejía de sosa diluída. Después de terminada la condensación se mezcla con 50 partes de una solución amoniacal al 10% y se agita durante 2 horas a 40°, a cuyo efecto 1 átomo de cloro es substituído por el grupo NH₂.
10. El colorante formado es precipitado con sal, filtrado y secado.
15. Tiñe el algodón según el procedimiento del ejemplo 5 en tonos grises que tiran a rojo.
20. Si se condensa a 40° 18 partes de 2,4-dicloro-6-metoxi-1,3,5-triazina que han sido disueltas en 100 partes de acetona, con la solución neutra obtenida según el párrafo 1 del ejemplo anterior, del complejo mixto de cromo 1:2, a cuyo efecto es mantenida neutra la mezcla reaccional por paulatina adición de solución diluída de hidróxido sódico, entonces se obtiene un colorante monoclorotriazínico que tiñe igualmente el algodón en tonos grises que tiran a rojo sólidos al lavado.
25. Se obtiene un colorante con propiedades similares, si se substituye las 18 partes de 2,4-dicloro-6-metoxi-1,3,5-triazina por 24.3 partes de 2,4-dicloro-6-fenoxi-1,3,5-triazina. La condensación es llevada a cabo también en este caso, ventajosamente, en acetona acuosa.
- 30.



E J E M P L O 5.

713740

5. 1 parte del colorante obtenido según el ejemplo 4 es disuelta en 100 partes de agua. Con esta solución es impregnado en el foulard un tejido de algodón, exprimiendo el líquido en exceso de modo que el género retenga 75% de su peso en solución de colorante. El género así impregnado es secado, seguidamente impregnado a temperatura ambiente en una solución que contiene 10 g de hidróxido sódico y 300 g de cloruro sódico por litro, exprimido a 75% de absorción de líquido y vaporizado durante 60 segundos a 100-101°.

10. Entonces se enjuaga y la coloración tratada durante un cuarto de hora con agua en ebullición, enjuagada en frío y secada. Resulta una coloración gris que tira a rojo, fijada sólidamente al lavado.

15. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

20.



N O T A

243740

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Números 49.427 del 14 de Agosto de 1957 y 62.354 del 29 de Julio de 1958, existiendo en ambas unidad de invención.

5. 1. Procedimiento para la preparación de azocolorantes que contienen metal caracterizado porque se prepara compuestos de complejo de cromo que contienen en enlace complejo un átomo de cromo con dos moléculas de monoazocolorantes diferentes de los que solamente uno presenta una agrupación halógeno-1,3,5-triazínica que contiene por lo menos un átomo de halógeno y uno por lo menos un grupo ácido de poder hidrodisolvente, según métodos de por sí usuales.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se condensa di- o trihalógeno-1,3,5-triazinas, particularmente la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, con compuestos de complejo de cromo 1:2 de dos diferentes monoazocolorantes que contienen en solamente un monoazocolorante un grupo amino acilable, de tal manera que se originen compuestos de cromo 1:2 que presentan radicales de triazina que contienen halógeno que contienen por lo menos un átomo de halógeno.
15. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza compuestos de complejo de cromo de dos monoazocolorantes distintos que presentan ambos por lo menos un grupo de poder hidrodisolvente, pero de los cuales sólo uno contiene un grupo amino acilable.
20. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza compuestos de complejo
- 25.



243740

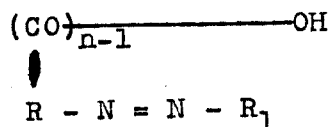
de cromo de dos monoazocolorantes distintos de los que cada uno presenta un único grupo de poder hidrodisolvente pero de los cuales solamente uno contiene un grupo amino acilable.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza compuestos de cromo 1:2, complejos de dos monoazocolorantes, de los cuales solo uno contiene un único grupo de poder hidrodisolvente e igualmente sólo uno, además de los grupos que toman parte en la formación de complejo, aún un grupo amino acilable.
10. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza compuestos de complejo de cromo en los que uno de los colorantes es un colorante o,o'-dioximonoazoico, un colorante o-carboxi-o'-oximonoazoico, o un colorante o-oxi-o'-aminomonoazoico, y el otro un colorante o,o'-dioximonoazoico que contiene grupos amino.
15. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza para la constitución de los compuestos de complejo de cromo o,o'-dioximonoazocolorantes que contienen el radical de un naftol como componente de copulación.
20. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza para la constitución de los compuestos de complejo de cromo o,o'-dioximonoazocolorantes que contienen como componente de copulación el radical de una 1-fenil-3-metil-5-pirazolona.
25. 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se utiliza como materias de partida compuestos de complejo de cromo 1:2 asimétricos, de dos monoazocolorantes de los que uno es un colorante o,o'-dioximonoazoico y el otro un colorante aminomonoazoico que contiene
- 30.



243740

grupos de ácido sulfónico, de fórmula



en la que significa:

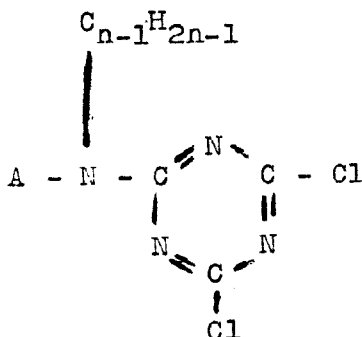
- n un número entero por valor de a lo sumo 2,
- R un radical benceno que está enlazado con el grupo azo en posición orto con respecto al grupo $\text{---}(\text{CO})_{n-1}\text{---}\text{OH}$,
5. y
- R₁ el radical de un componente de copulación enlazado en posición vecina al grupo oxi con el grupo azo, y uno de los símbolos
10. R y R₁ presenta preferentemente un grupo NH₂ libre.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se utiliza o,o'-dioxiaminomonoazocolorantes que contienen como componente de copulación el radical de un ácido 2-amino- o 2-metilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico.
15. 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se utiliza o,o'-dioxiaminomonoazocolorantes que contienen como componente de copulación el radical de una 1-fenil-3-metil-5-pirazolona.
20. 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se condensa compuestos de complejo de cromo que contienen un átomo de cromo en enlace complejo de dos moléculas de colorantes monoazoicos diferentes de los que sólo uno presenta un grupo amino, o alquilamino con radical alquilo de bajo peso molecular, de tal modo con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, que en el radical de triazina queden remanentes dos átomos de cloro.
- 25.



243740

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se condensa los productos obtenidos con aminas sin carácter de colorante de tal manera que en el radical triazínico queda remanente un átomo de cloro.

5. 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se utiliza para la condensación dihalogenocompuestos de fórmula



en la que significa

- A un radical benceno, o un átomo de hidrógeno, y
- 10. n un número entero positivo, preferentemente uno.

15. 15. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos que contienen metal.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Barcelona para Madrid, a 13 de Agosto de 1958

C I B A SOCIÉTÉ ANONYME

P. a. g. e. n. e. r. a. l. e. s. e. r. n.

P. a. g. e. n. e. r. a. l. e. s. e. r. n.